This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

Consignes d'utilisation

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

+ *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.

+ *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.

+ *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.

+ *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

À propos du service Google Recherche de Livres

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse `http://books.google.com`

Library of the University of Michigan

Bought with the income

of the

Ford - Messer

Bequest

ACADÉMIE ROYALE DE BELGIQUE

BULLETIN

DE LA

CLASSE DES SCIENCES

1902

BRUXELLES
HAYEZ, IMPRIMEUR DE L'ACADÉMIE ROYALE DE BELGIQUE
Rue de Louvain, 112
1902

ACADÉMIE ROYALE DE BELGIQUE

BULLETIN

DE LA

CLASSE DES SCIENCES

1902. — N° 1.

Séance du 11 janvier 1902.

M. Jos. De Tilly, directeur pour 1901, occupe le fauteuil.

M. le chevalier Edmond Marchal, secrétaire perpétuel.

Sont présents : MM. Éd. Van Beneden, *directeur* pour 1902; G. Dewalque, Éd. Dupont, C. Malaise, F. Folie, Ch. Van Bambeke, Alfr. Gilkinet, G. Van der Mensbrugghe, W. Spring, Louis Henry, M. Mourlon, P. Mansion, P. De Heen, C. Le Paige, Ch. Lagrange, Léon Fredericq, J. Neuberg, A. Lancaster, A.-F. Renard, L. Errera, Julien Fraipont, *membres;* Ch. de la Vallée Poussin, *associé;* M. Delacre, Pol. Francotte, Paul Pelseneer et Émile Laurent, *correspondants.*

27764

MM. Crépin et Terby écrivent pour faire savoir que leur état de santé ne leur permet pas d'assister à la séance.

M. F. Deruyts prie aussi la Classe d'excuser son absence.

CORRESPONDANCE.

M. le Ministre de l'Intérieur et de l'Instruction publique fait parvenir une expédition de l'arrêté royal, en date du 5 décembre, aux termes duquel M. Éd. Van Beneden, directeur de la Classe des sciences pour 1902, est nommé président de l'Académie royale de Belgique pour ladite année.

— M. le Secrétaire perpétuel fait savoir que le *Moniteur* du 10 janvier renferme un arrêté royal, en date du 30 décembre, approuvant l'élection faite le 16 du même mois, de M. Julien Fraipont, en qualité de membre titulaire de la Classe des sciences.

— M. le Ministre de l'Agriculture envoie, pour la Bibliothèque de l'Académie, les rapports des Commissions médicales provinciales sur leurs travaux pendant l'année 1900. — Remerciements.

— MM. Fraipont, ainsi que MM. Mittag-Leffler, von Zittel et Giard, élus associés, adressent des lettres de remerciements.

— M. P. Christophe, ainsi que Mlle Maltaux, remercient pour les distinctions dont leurs travaux ont été l'objet lors des derniers concours.

— Hommages d'ouvrages :

1° *A propos d'un tableau ornant le local de réunion de la Société de médecine de Gand;* par Ch. Van Bambeke;

2° *Vergleichende Anatomie der Wirbelthiere mit Berücksichtigung der Wirbellosen,* Bd II; par Carl Gegenbaur, associé à Heidelberg;

3° *La Commission sismologique internationale et les travaux sismologiques en Belgique;* par Eug. Lagrange;

4° *Compte rendu des fouilles pratiquées à Angre;* par Louis De Pauw et E. Hublard;

5° *Untersuchungen über das Centralnervensystem des Kaninchens;* par le Dr R. Krause et le Dr M. Philippson;

6° *De « Società italiana per il gaz » en de gedenksteen door haar gesticht van Jan-Pieter Minckeleers* (sic), *uitvinder van het lichtgas;* door P. Bolsius (présenté au nom de M. Leone Mariani, directeur général de la Société italienne pour le gaz, à Turin, par M. Marchal, avec une note pour le *Bulletin*).

En outre, M. O. Van der Stricht, professeur à l'Université de Gand, fait hommage d'une série de brochures relatives à l'histogenèse du corps jaune.

Le *Centralblatt für Bakteriologie,* de Berlin, annonce qu'il paraîtra dans un format plus étendu, à partir du 1er janvier 1902.

Il renfermera une rubrique consacrée aux comptes rendus officiels des sociétés savantes. — Remerciements.

— Travail manuscrit renvoyé à l'examen :

Expériences sur l'influence des solutions salines concentrées sur les propriétés de la levure de bière; par L. Lepoutre. — Commissaires : MM. Errera et Laurent.

ÉLECTIONS.

La Classe procède à l'élection de son directeur pour 1903. Les suffrages se portent sur M. le général Brialmont.

M. le général De Tilly, en installant au fauteuil son successeur, M. Éd. Van Beneden, remercie la Classe du concours confraternel qu'il a constamment rencontré pendant la durée de son mandat et qui, ajoute-t-il, lui a si grandement facilité sa tâche.

M. Van Beneden se fait l'organe de la Classe pour remercier M. le général De Tilly de la manière aussi correcte que courtoise, de la haute autorité et de la droiture de caractère qui le distinguent, avec lesquelles il a rempli son mandat de directeur pendant l'année écoulée. (*Applaudissements.*)

— La Classe procède à l'élection des dix noms à communiquer à M. le Ministre de l'Intérieur et de l'Instruction publique pour la formation du jury de cinq membres chargé de juger la première période du concours décennal des sciences zoologiques. Cette liste sera transmise à M. le Ministre.

RAPPORTS.

—

Sur l'avis favorable de MM. Spring et Henry, le *Bulletin* renfermera une note de M. W. Oechsner de Coninck, portant pour titre : *Nouvelle contribution à l'étude du sulfate uranique et du sulfate uraneux.*

—

Sur la synthèse de l'ammoniaque par l'électricité; par M. Alex. de Hemptinne.

Rapport de M. Spring, premier commissaire.

« M. de Hemptinne a étudié l'influence exercée par certains facteurs physiques sur la formation de l'ammoniaque par l'électricité. Il a trouvé que ce composé se formait plus rapidement quand la distance explosive de l'électricité est petite et que la pression du mélange d'azote et d'hydrogène, nécessaire à la synthèse, est faible. L'auteur a observé aussi que, toutes autres conditions restant les mêmes, l'*effluve* électrique opère moins vite que l'*étincelle* et que le rendement en ammoniaque est favorisé par une température assez basse pour provoquer la liquéfaction du composé.

J'ai l'honneur de proposer à la Classe d'insérer le travail de M. de Hemptinne dans le *Bulletin* de la séance. »

M. De Heen, second commissaire, déclarant adhérer aux conclusions du savant premier commissaire, celles-ci sont adoptées par la Classe.

—

Sur le triméthylène-carbinol

$$\begin{matrix} H_2C \\ | \\ H_2C \end{matrix} > CH - CH_2(OH)$$

et ses dérivés; par Paul Dalle, docteur en sciences.

Rapport de M. Louis Henry, premier commissaire.

« Les combinaisons *cycliques* peuvent être regardées comme dérivées de combinaisons à chaîne carbonée *ouverte* par l'élimination d'une molécule d'hydrogène au moins, dont les deux atomes étaient fixés sur deux atomes de carbone, unis par l'intermédiaire d'un ou de plusieurs autres atomes de carbone.

Le cas le plus simple de ce rapport de composition nous est offert dans les composés correspondants, *isopropyliques* d'une part et *triméthyléniques* d'autre part,

$$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} > CHX \qquad \begin{matrix} H_2C \\ | \\ H_2C \end{matrix} > CHX.$$

Composés isopropyliques. Composés triméthyléniques.

Au point de vue de la question générale de la relation qui existe dans les composés carbonés entre la composition chimique et les propriétés de tout ordre, il est intéressant de connaître l'influence qu'exerce cette élimination d'hydrogène sur les propriétés de la molécule totale primitive. C'est la résolution d'un problème de ce genre que s'est proposée M. Dalle dans un cas très voisin de celui que je viens de signaler comme étant le plus simple, à savoir l'étude comparative des dérivés corres-

pondants du *méthyl-triméthylène* $\begin{matrix} H_2C \\ | \\ H_2C \end{matrix} > CH - CH_3$ et de l'*isobutane* $\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} > CH - CH_3$ dans leur groupement terminal commun $- CH_3$. Ces dérivés du *méthyl-triméthylène* sont eux-mêmes les plus simples parmi les dérivés cycliques dont les composants fonctionnels sont en dehors de la chaîne carbonée formée.

Outre cette circonstance, voici quelle est la raison, en quelque sorte personnelle, qui a déterminé le choix de M. Dalle.

J'ai constaté, il y a quelques années, au cours de mes recherches sur les *nitriles aliphatiques* (*), que le nitrile *γ-chloro-butyrique normal* $ClCH_2 - CH_2 - CH_2 - CN$, distillé sur de la potasse caustique, se transforme, en perdant une molécule d'acide chlorhydrique, non pas, comme on aurait pu le penser et comme d'abord je l'avais admis moi-même, en *nitrile crotonique* $H_2C = CH - CH_2 - CN$, composé non saturé, mais bien en un composé *cyclique*, le *nitrile éthyléno-acétique* $\begin{matrix} H_2 \\ | \\ H_2C \end{matrix} > CH - CN$. On sait que le composant *nitrile* $- C \equiv N$ est susceptible de réactions variées, les unes qui le transforment en composés *monosubstitués primaires* $H_2C - X$, les autres en composés *trisubstitués* $- CX_3$, etc., comme lui-même. La préparation du *nitrile γ-chloro-butyrique* est aisée et sa transformation en *nitrile éthyléno-acétique* est une opération du genre de celles que l'on peut regarder comme avantageuses quant au rendement. Le *nitrile éthyléno-acétique* se présentait

(*) *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique* (Classe des sciences, n° 1, p. 17, 1899).

donc dans les conditions les plus favorables pour réaliser la production de deux ordres de composés cycliques, se rapportant au *méthyl-triméthylène,* les composés *éthyléno-éthyliques* $\begin{matrix} H_2C \\ H_2C \end{matrix} > CH - CH_2X$, correspondant aux composés *isobutyliques* $\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} > CH - CHX$, et les composés *éthyléno-acétiques* $\begin{matrix} H_2C \\ H_2C \end{matrix} > CH - C\overset{III}{X}$, correspondant aux composés *isobutyriques* $\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} > CH - C\overset{III}{X}$.

C'est sur ce champ fécond que s'est exercée l'activité de M. Dalle. On va voir avec quel succès.

La première partie de son mémoire est consacrée à la description des transformations subies par le *nitrile éthyléno-acétique* et des corps qui en sont les résultats.

L'hydrogénation vive de ce nitrile fournit, non sans quelque difficulté, l'*éthyléno-éthylamine* $\begin{matrix} H_2C \\ H_2C \end{matrix} > CH-CH_2(NH_2)$, laquelle, sous l'action de l'acide nitreux, se transforme à son tour en *triméthylène-carbinol* $\begin{matrix} H_2C \\ H_2C \end{matrix} > CH - CH_2(OH)$ ou alcool *éthyléno-éthylique*, liquide bouillant fixe à 125°-126° sous la pression ordinaire.

« Découvrir ou caractériser un corps comme un alcool, » c'est enrichir la chimie organique d'une série de pro- » duits analogues à ceux que représente, en chimie » minérale, la découverte d'un métal nouveau. De là » l'importance qui s'attache à une observation de ce » genre. » Je cite d'autant plus volontiers cette appréciation de Dumas qu'elle est aussi celle de notre illustre confrère Stas, le co-auteur du mémoire classique d'où je

l'ai extraite (*). Mais nous sommes en 1902, et ces paroles datent de 1843 : le temps leur a enlevé une partie de leur vérité. La classe des alcools ne comptait alors que quelques rares unités; elle en renferme aujourd'hui des centaines de tout genre. C'est assez dire que si la découverte d'un *métal nouveau* a conservé aujourd'hui toute son importance, il n'en est plus tout à fait ainsi de celle d'un *nouvel alcool*. Quoi qu'il en soit, c'est toujours une bonne fortune pour un chimiste et pour la chimie elle-même, que la mise au jour d'un nouveau composé de ce genre. On en pourrait citer dont la carrière a été des plus brillantes et des plus fécondes.

Selon l'usage, M. Dalle a préparé les principaux éthers de son *triméthylène-carbinol*, à savoir le chlorure, le bromure, l'iodure, l'acétate, l'isobutyrate et l'éthylénoacétate.

J'avais constaté que le *nitrile éthyléno-acétique* se transforme, par hydratation, d'une manière très nette en son acide. M. Dalle s'est servi de cette réaction pour se procurer l'*acide éthyléno-acétique*, composé fort peu connu jusqu'ici, dont il a repris et complété l'histoire sous certains rapports. C'est là l'objet de la seconde partie du mémoire *Sur le triméthylène-carbinol et ses dérivés*. M. Dalle a déterminé la conductibilité électrique de cet acide, il en a préparé le chlorure et l'amide ainsi que divers éthers d'alcools, notamment celui de l'alcool isobutylique, qui offre un intérêt tout particulier.

L'action de l'acide nitreux sur l'*éthyléno-éthylamine*

(*) Second mémoire *Sur les types chimiques*, par MM. J.-B. Dumas et J.-S. Stas, dans les MÉMOIRES DE CHIMIE, par M. J.-B. Dumas. Paris, 1843.

est, au point de vue du rendement en alcool, une opération peu profitable; la réduction du *chlorure d'éthylèno-acétyle* $\begin{matrix} H_2C \\ | \\ H_2C \end{matrix} > CH - COCl$ l'est encore beaucoup moins, quoiqu'une réaction de ce genre ait servi à M. Perkin Jun (*) à préparer le *tétraméthylène-carbinol*

$$\begin{matrix} H_2C - CH_2 \\ | \\ H_2C - CH - CH_2(OH). \end{matrix}$$

C'est ainsi qu'il s'est fait que malgré les 2,600 grammes de *chloro-bromure de triméthylène* $ClCH_2 - CH_2 - CH_2Br$ que M. Dalle a consacrés à ses recherches, il n'a été en possession que d'une quantité relativement faible de son alcool, trop faible en tout cas pour tenter, avec chance de succès, dans ses divers produits, l'oxydation de ce composé. On doit le regretter, car cette réaction était importante à réaliser à un double titre : par l'*aldéhyde éthylèno-acétique* $\begin{matrix} H_2C \\ | \\ H_2C \end{matrix} > CH - CHO$, son premier produit, elle aurait servi à préparer les dérivés *bisubstitués* $\begin{matrix} H_2C \\ | \\ H_2C \end{matrix} > CH - CHX_2$ du méthyl-triméthylène, et par l'acide *éthylèno-acétique,* son produit final, joint au précédent, aurait été démontrée, plus fortement encore que ne l'a fait M. Dalle, la nature d'alcool primaire du *triméthylène-carbinol.*

Il y a ainsi une lacune dans le travail de l'auteur. Pour lui en faire un reproche, il faudrait ignorer les conditions difficiles dans lesquelles s'élaborent les recherches de

---

(*) *Transactions of the Chemical Society,* vol. 79, 1901.

chimie organique, alors que, comme celles-ci, elles ont pour objet des composés malaisés à préparer et coûteux, du moins à l'origine de leur existence.

La troisième partie du mémoire de M. Dalle est consacrée à la comparaison des dérivés en C_4 renfermant le triangle *triméthylénique* déjà connus et ceux actuellement mis au jour, avec les dérivés correspondants à chaîne ramifiée, *isobutyliques* et *isobutyriques*.

Au point de vue physique, je relèverai spécialement ce qui a rapport à la *volatilité*.

D'une manière générale, l'élimination d'une molécule d'hydrogène et par suite la fermeture de la chaîne tricarbonée dans les composés en C_4 à chaîne ramifiée, élève d'une manière sensible le point d'ébullition. Il est bien remarquable que cette élévation soit, quant à sa valeur, en relation étroite avec le degré de substitution du composant actif, dérivé du groupement méthyle - CH_3 du méthyl-triméthylène $\begin{matrix} H_2C \\ H_2C \end{matrix} > CH - CH_3$. C'est un fait précis et dont il est inutile de faire ressortir l'importante nouveauté, que les constatations expérimentales de M. Dalle mettent hors de doute. Alors que dans les dérivés *monosubstitués* - CH_2X, cette élévation n'est que d'environ 18° à 20°, elle est de 28° à 30° pour les dérivés *trisubstitués* - CX_3. Sous ce rapport, certains éthers, correspondant d'une part aux alcools isobutylique et éthyléno-éthylénique et, d'autre part, aux acides isobutyrique et éthyléno-acétique, sont signalés d'une manière spéciale par M. Dalle, comme pouvant servir de contrôle et de preuve à cette relation. Il les faudrait citer tous, mais devant me borner, je ne mentionnerai que le dernier de cette intéressante série : alors que l'*isobutyrate*

que je propose avec plaisir à la Classe d'insérer le travail de M. Dalle dans son *Bulletin*. Il y figurera avec honneur et sera favorablement accueilli par les chimistes, j'en puis donner l'assurance. »

M. Spring, second commissaire, déclare se rallier avec empressement aux conclusions de son éminent confrère.

En conséquence, le travail de M. Dalle figurera au *Bulletin* de la séance.

—

Sur quelques sulfamides et sulfanilides de la série aliphatique; par M. M. Duguet.

Rapport de M. W. Spring, premier commissaire.

« M. Duguet s'est proposé de compléter, dans la mesure du possible, les séries des sulfamides et des sulfanilides de la série aliphatique, dont on ne possède aujourd'hui que quelques rares termes, et d'en étudier surtout les propriétés physiques.

Dans ce premier travail, l'auteur fait connaître les cinq premiers termes des sulfamides aliphatiques (dont deux seulement avaient été signalés) et les sulfanilides des corps correspondants.

Il a observé que les points de fusion de ces corps *s'abaissent* quand le nombre d'atomes de carbone augmente dans la molécule, les combinaisons à chaîne ramifiée fondant plus facilement encore que les combinaisons normales. Il sera intéressant de constater jusqu'à quel terme cette augmentation de la fusibilité se mani-

festera. La solution de ce point fera l'objet d'un article à venir.

Je propose d'insérer la note de M. Duguet dans le *Bulletin* de la séance. »

Cette proposition, approuvée par M. Henry, second commissaire, est adoptée par la Classe.

COMMUNICATIONS ET LECTURES.

Portrait en bas-relief placé par la Société italienne pour le gaz sur la façade de son édifice à Turin, à la mémoire de J.-P. Minkelers, qui a découvert le gaz d'éclairage; note par le chevalier Edmond Marchal, secrétaire perpétuel de l'Académie royale de Belgique.

Parmi les savants sur lesquels l'attention du Gouvernement du Roi Guillaume s'arrêta, au moment du rétablissement, en 1816, de l'ancienne Académie impériale et royale, fondée par Marie-Thérèse, en Académie royale des sciences et belles-lettres de Bruxelles, figure, dans le décret royal du 3 juillet, Jean-Pierre Minkelers, que l'Université de Louvain s'honore de compter parmi ses plus célèbres élèves, et où il exerça plus tard les fonctions de professeur de philosophie (titre alors légal pour les chimistes et les physiciens), au Collège du Faucon, une des dépendances de l'*Alma mater*.

Charles Morren et Adolphe Quetelet, notamment, ont, les premiers, rendu hommage à cette pure gloire nationale : Morren, dans une notice nécrologique parue

dans l'*Annuaire* de 1839, Quetelet, dans plus d'un de ses écrits académiques, ainsi que dans son *Histoire des sciences mathématiques et physiques en Belgique* (1).

Il a été indubitablement établi par Morren, dans sa notice nécrologique précitée, que Minkelers avait découvert, le 1er octobre 1784, le gaz de houille, c'est-à-dire

---

(1) Minkelers fut baptisé le 3 décembre 1748 à Maestricht, où il mourut le 3 juillet 1824. M. le professeur Fr. de Walque, de l'Université de Louvain, frère de notre excellent confrère Gustave Dewalque, lui a consacré une intéressante notice dans la *Biographie nationale*. Il y a établi l'orthographe réelle du nom de son prédécesseur à l'Université catholique, cette orthographe étant celle que celui-ci avait employée dans le titre même de son *Mémoire sur l'air inflammable*, et ainsi qu'elle figure dans les deux diplômes d'ordination (il reçut la tonsure à Liége le 27 septembre 1764, et le 22 décembre 1770, le sous-diaconat, dans la même ville) et dans un acte constitutif de rente dont Fr. de Walque a également parlé dans sa notice précitée. Tous ces documents se trouvaient encore chez un parent de Minkelers au moment de la rédaction de la notice précitée.

Le mémoire de Minkelers porte pour titre : *Mémoire sur l'air inflammable tiré de différentes substances, rédigé par M. Minkelers, professeur de philosophie au Collège du Faucon, Université de Louvain.* Louvain, 1784; in-8°. Ce mémoire, fait remarquer M. le professeur Fr. de Walque, se termine par une *Table des gravités scientifiques des différentes espèces d'air,* par J.-F. Thysbaert, directeur, etc. Il ajoute : « Cela indique bien que le mémoire est l'œuvre personnelle de Minkelers et que les expériences qu'il y relate sont siennes. Il (Minkelers) y rapporte que, dès les premiers jours de ses travaux, il eut l'idée de mettre de la houille dans un canon de fusil qu'il chauffa au feu de forge, ce qui produisit un gaz remarquable par sa légèreté et autres bonnes qualités. Cette expérience est bien de notre personnage, et non de la collaboration des trois professeurs. On remarquera, d'ailleurs, qu'à diverses reprises, Minkelers rapporte les travaux de ses collègues ou les expériences inspirées par eux. Il ne peut donc planer aucun doute sur ce fait que le titre du mémoire, où le nom seul de Minkelers figure, affirme suffisamment. »

le gaz d'éclairage, que l'électricité n'a pas encore détrôné (1), tandis que les chimistes français rapportent l'invention de l'éclairage à Philippe Lebon, par son thermolampe au moyen duquel il obtenait de la lumière par le gaz de bois.

Déjà, selon une note publiée en 1835 par Morren, sous le titre d'*Invention du gaz d'éclairage,* parue dans les *Bulletins de l'Académie,* tome II, page 162, Van Hulthem aurait assuré à l'éminent botaniste que, lorsqu'il suivait les cours de Minkelers à Louvain, en 1785, celui-ci éclairait son laboratoire avec du gaz extrait de la houille.

Minkelers fit la première expérience publique de sa découverte le 21 novembre 1784, dans le parc du château d'Héverlé, résidence d'été des ducs d'Arenberg; et le petit ballon qu'il avait gonflé alla tomber à Sichem, à 6 lieues de Louvain.

Philippe Lebon, ingénieur des ponts et chaussées, né, selon M. le professeur de Walque, à Brucihay (2), près

---

(1) Voici ce qu'écrivait Minkelers dans son *Mémoire sur l'air inflammable,* p. 7 : « Le 1er octobre 1784, ayant mis de la houille en poudre dans un canon de fusil, j'ai obtenu de l'air inflammable en abondance et très promptement. »

(2) Brachay (Haute-Marne), selon l'édition de 1893 du *Dictionnaire universel* de Bouillet, lequel fait naître Lebon en 1769, assure que celui-ci annonça sa découverte à l'Institut en 1799, prit un brevet en 1800 et fit un premier essai en 1801, au Havre, où cette expérience fut mal accueillie, ajoute-t-il.

Le *Nouveau Dictionnaire de géographie universelle* de Vivien de Saint-Martin (Paris, 1879) ne parle ni de Brachay ni de Brucihay.

Il résulterait d'un article que M. Albert Gaudry, de l'Institut (*La Nature,* du 12 octobre 1901), a consacré à son grand-oncle Philippe Lebon d'Humbersin, que c'est en Champagne, dans la jolie vallée du Blaiseron, à Brachey (*sic*), que celui-ci serait né. M. Gaudry rappelle, en même temps, qu' « on a élevé à Chaumont, en 1887, par souscription, une belle statue à Philippe Lebon d'Humbersin ».

Joinville, dans la Haute-Marne, en 1769. — Il était donc plus jeune de vingt et un ans que Minkelers. — Lebon, partant des études faites sur la carbonisation du bois, après 1791, imagina un appareil, qu'il appela thermolampe, pour utiliser le gaz de bois à la production de la lumière. Il l'installa dans son hôtel (à Paris?) en 1796, le soumit à l'Académie des sciences en 1798 et le fit breveter le 17 septembre 1799. Lebon devait produire lumière, chaleur et force, mais il ne sut rendre son invention pratique, selon les considérations de M. de Walque dans sa notice sur Minkelers.

D'autre part, Morren, en terminant sa notice, rappelle que le nom de Pierre Lyonnet, concitoyen de Minkelers, chanté par Delille, fut répandu partout où la civilisation a porté le flambeau des sciences (style de 1839!). Lyonnet est l'auteur du célèbre ouvrage sur l'*Anatomie de la chenille*. « Le nom du second (Minkelers), qui n'a pas encore dépassé les limites de sa patrie, grandira, ajoute-t-il, nous en sommes sûrs, alors que ses compatriotes auront dit ce qu'il valait. L'histoire des progrès de l'intelligence humaine ne peut échapper à la justice, car cette science repose sur des dates, faits inflexibles et indélébiles auxquels la postérité rend toujours hommage, un peu plus tôt, un peu plus tard. A nous donc d'élever la voix, nous qui savons quand et comment Minkelers a trouvé le gaz qui éclaire et qui embellit nos cités! A nous d'inscrire le nom de Minkelers dans une des plus belles pages de notre histoire! »

Un hommage, d'autant plus précieux pour nous qu'il vient de l'étranger, a été récemment rendu à la mémoire de Minkelers; et cette marque de distinction, nous la devons à l'initiative d'un de mes meilleurs amis,

M. Leone Mariani, cousin germain de notre si estimé confrère Leo Errera, et qui, arrivé jeune en Belgique, a fait toutes ses études à l'Université de Bruxelles.

Appelé, comme directeur général de la Société italienne pour le gaz, à Turin, à s'occuper des plans du superbe édifice que cette société, la plus importante d'Italie, vient de se faire construire dans la capitale du Piémont, M. Leone Mariani, voulant autant honorer le pays où il a conquis si vaillamment son titre d'ingénieur, que l'illustre inventeur du gaz de houille, a fait placer sur la partie principale de la façade de l'établissement un vaste médaillon en marbre blanc, avec le portrait en profil et le nom de Minkelers.

La Belgique, comme la Hollande, doit d'autant plus être sensible à l'initiative prise par M. Leone Mariani, d'avoir rendu cet hommage public à la mémoire de Minkelers, que celui-ci, jusqu'à ce jour, n'avait obtenu en marque de reconnaissance pour l'immense bienfait dont il a doté l'humanité, que le remplacement par son nom, de celui de l'ancienne rue des Seigneurs (*Heeren straat*), où il mourut à Maestricht. A cet honneur il faut ajouter le vote, en 1898, par le Conseil communal de Maestricht, d'une plaque commémorative à la façade de la maison où l'illustre savant est mort. Or, comme on l'a vu par l'emprunt que nous avons fait à l'article d'Albert Gaudry sur son grand-oncle, et qui a été l'objet du paragraphe 3 de la note 2 de la page 17 ci-dessus, Lebon d'Humbersin avait déjà sa statue à Clermont depuis 1887.

Le touchant hommage actuel à la mémoire d'un de nos confrères de jadis, et dont je prends la liberté de vous entretenir, nous est un témoignage de la reconnaissance de M. Mariani envers le sol belge qu'il a dû quitter il y a

quelques années à peine, pour aller diriger l'important établissement, confié désormais à ses soins. Il n'a pas oublié la Belgique, comme on le voit, bien qu'il ait été appelé à reprendre par devoirs professionnels le chemin de son pays d'origine.

J'ai l'honneur de déposer sur le bureau la notice, avec photographies, que M. Bolsius a consacrée à l'inauguration du grandiose édifice de Turin.

Voici le titre de cette brochure : *De « Società italiana per il gaz », en de gedenksteen door haar gesticht voor Jan-Pieter Minckelers* (*sic*), *uitvinder van het lichtgas*, door P. Bolsius, Redacteur van *Het Gas*. Stoomdrukkerij C.-N. Teurlings, 's Hertogenbosch, in-4°, sur deux colonnes, texte hollandais et français avec deux photographies.

L'iodynamisme (1) (première partie, notions préliminaires) ; par P. De Heen, membre de l'Académie.

Considérons une *particule* matérielle (atome ou molécule) formée d'un certain nombre d'ions gravitant autour d'un centre lorsqu'il s'agit d'un liquide ou oscillant entre certaines limites lorsqu'il s'agit d'un solide, ainsi que les physiciens l'admettent généralement aujourd'hui. Si nous supposons un corps formé par un assemblage de pareilles *particules*, deux cas pourront se présenter : ou bien les ions d'une particule continueront à faire indéfiniment partie du même système, ou bien il s'établira entre ceux-ci

(1) Dynamique des ions. Il eût été sans doute plus correct d'écrire *ionodynamisme*, mais nous avons préféré utiliser un mot moins correct et plus court.

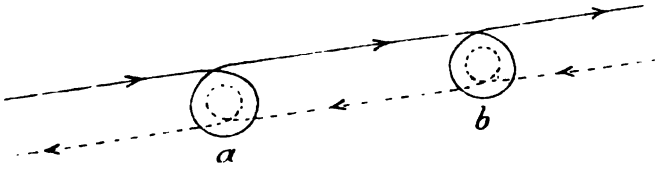
un mouvement de va-et-vient d'ions, de telle manière que la particule, tout en ayant une masse constante, ne possède qu'un instant le même ion.

Les corps peuvent donc se diviser en deux grandes classes : les substances *iodynamiques*, qui correspondent à la dernière catégorie, et les substances *aniodynamiques*, qui correspondent à la première.

Cette conception permet de se rendre compte d'une série de phénomènes.

Électrolyse. — On sait que les solutions se divisent en deux classes : les solutions *électrolytiques* et *non électrolytiques*. Ces dernières correspondent à un système aniodynamique ; les molécules, étant isolées les unes des autres, ne pourront se communiquer l'énergie électrique ; au contraire, dans l'électrolyse, les molécules sont reliées les unes aux autres par des courants d'ions qui transmettent l'énergie et constituent un système iodynamique.

Dans les systèmes iodynamiques, les choses peuvent se passer sous certains rapports comme si les éléments étaient dissociés, circonstance qui a donné lieu à la remarquable théorie d'Arrhénius.



Considérons des molécules à éléments interchangeables *a, b, c;* par exemple, des molécules de NaCl en solution. Si ces molécules se trouvent à une distance relativement grande, les ions parcourront des trajectoires

rectilignes pour se rendre d'une molécule à une autre et se comporteront, dès lors, comme un gaz sensiblement parfait, à éléments indépendants.

Cependant, *il n'y a pas de dissociation,* ainsi que le suppose Arrhénius. Remarquons, en effet, que si un système passait de l'état aniodynamique à l'état iodynamique, ce qui se passe généralement quand un corps se dissout, ce passage pourra se faire sans modifier sensiblement l'énergie du système, car si l'élément sortant de la molécule absorbe une certaine quantité de chaleur, l'élément rentrant la lui restitue un instant après. Nous voyons ainsi s'évanouir l'objection irréfutable faite à la théorie d'Arrhénius. Cette objection peut s'exprimer en disant que s'il y a dissociation, d'énormes quantités de chaleur seront mises en jeu lors de l'acte de la dissolution, et comme il n'en est pas ainsi, cette théorie est en opposition avec le principe de la conservation de l'énergie.

Nous voyons que la pression osmotique sera doublée pour le cas de molécules à deux ions, par exemple. Mais si les molécules se rapprochent, les trajectoires rectilignes ne tarderont pas à faire place aux trajectoires curvilignes, et nous nous trouverons dans le cas du gaz imparfait, ou encore on pourrait admettre qu'une partie seulement des molécules passe à l'état iodynamique dans les solutions concentrées. D'où diminution de pression osmotique.

Nous voyons également disparaître l'opposition qui existe entre la théorie des hydrates et la théorie d'Arrhénius, car on peut admettre sans difficulté qu'une certaine quantité d'eau fait partie de la molécule iodynamique.

Si nous concevons les limites extrêmes d'un semblable

système, nous verrons apparaître d'une part, lorsque l'iodynamisme d'une solution est au plus haut point, des molécules n'ayant qu'une existence instantanée, le nombre de combinaisons instantanées étant égal au nombre de dissociations. A l'autre extrémité de l'échelle, nous pourrons concevoir des électrolytes formés de molécules ayant des masses considérables mais reliées entre elles par un mouvement de va-et-vient plus ou moins parfait des ions.

Conductibilité électrique. — En résumé, nous voyons que dans l'électrolyse ce sont les ions qui se chargent de transporter l'énergie électrique de molécule à molécule, et puisque l'iodynamisme ne comporte plus l'idée de dissociation, nous pouvons généraliser cette pensée et dire que tous les conducteurs de l'électricité sont des systèmes iodynamiques. Il en sera ainsi notamment des métaux.

Ce transport d'ions de molécule à molécule sera éminemment propre au transport de la chaleur. Les métaux seront donc bons conducteurs de cette forme de l'énergie. Remarquons encore que l'ion est directement actionné par l'éther en mouvement et réciproquement, d'où il résulte que si une oscillation régulière de l'éther cherche à traverser un milieu parcouru dans toutes les directions par ces ions, elle ne tardera pas à être détruite. *Les bons conducteurs ne seront donc pas transparents.* Au contraire, les non conducteurs ou diélectriques sont des systèmes aniodynamiques, et ici les courants ioniques ne gênent plus la propagation d'une oscillation éthérée qui se transmet librement dans les espaces ménagés entre les éléments.

Les oscillations de l'éther provoquent fréquemment ou accroissent l'iodynamisme de la matière en entraînant l'ion dans ses mouvements. L'entraînement de l'ion par l'oscillation éthérée se produit, comme on le sait, chaque fois qu'un rayon calorifique est absorbé.

Ce phénomène se produit d'une manière remarquable pour le sélénium soumis à l'action de la lumière qui devient iodynamique et conducteur; pour les tubes à limaille dont les grains représentent ici des molécules, ils nécessitent de grandes oscillations, celles produites par l'étincelle électrique.

Tous ces systèmes deviennent iodynamiques sous l'action du mouvement de l'éther et conducteurs.

Ce sont les tubes à vide, dans lesquels la décharge apparaît striée, qui fournissent l'image tangible de toutes conductibilités électriques; elles ont toutes pour base le même mécanisme. Les parties lumineuses correspondent aux parties occupées par les particules; les espaces sombres sont parcourus par les ions qui constituent le véhicule de l'électricité.

Un accroissement de température d'un conducteur pourra amener deux effets contraires. Ou bien, dans les non ou mauvais conducteurs, l'iodynamisme tendra à s'établir de plus en plus et la conductibilité s'accroîtra. Mais si l'iodynamisme est à son plus haut degré, ainsi que cela a lieu pour les métaux, l'accroissement de température, en écartant les molécules, diminuera la perfection des liens ioniques qui les unissent, et, dès lors, la conductibilité diminuera.

Rayons cathodiques.— A mesure que le vide s'accroît, l'espace sombre de Crookes et la distance des stries

s'accroissent. Dans notre hypothèse, le parcours en ligne droite des ions s'accroît. Si la raréfaction devient telle que ce libre parcours atteint la longueur du tube, nous obtiendrons le rayon cathodique et *nous aurons dissocié la particule, même si celle-ci représente l'atome des chimistes*, lequel peut être lui-même iodynamique.

Le tube ne renferme maintenant que des ions, c'est-à-dire les parties constitutives de la molécule, et dès lors ce tube se comportera à certains égards comme la molécule, notamment sous l'action du champ magnétique (phénomènes de polarisation rotatoire et circulaire, analogie avec le phénomène de Zeemann).

Que se passera-t-il lorsque ces ions viendront à rencontrer l'obstacle représenté par l'anticathode? Si nous nous rappelons que les ions sont capables de recevoir directement l'impulsion de l'éther, réciproquement que les ions en se déplaçant entraînent cette substance, le rayon cathodique sera à la fois formé par un mélange d'ions et d'éther en mouvement. Ce dernier, en rejaillissant sur l'anticathode, constituera les rayons X, lesquels, dans cette hypothèse, ne seront qu'une projection d'éther.

Substances radioactives. — Puisque chaque particule est le siège d'un mouvement d'ions, certains de ces ions pourront s'échapper définitivement du système moléculaire ou atomique, entraînant de l'éther dans leur mouvement. Ces émissions pourront donc présenter soit les caractères des rayons cathodiques, soit les caractères des rayons X.

Nous assistons donc à une véritable évaporation *à l'état d'ions*.

L'iodynamisme a atteint ici son plus haut degré.

Les métaux sont, d'après ce que nous avons dit, des

substances iodynamiques par excellence; il en résulte qu'en excitant cette propriété à leur surface à l'aide d'un rayon lumineux, nous pourrons réaliser la radioactivité. C'est ainsi qu'elle a été découverte la première fois par le Dr Le Bon.

Les gaz sont, dans leur état normal, en général des isolants, c'est-à-dire des substances *aniodynamiques*, mais ils sont susceptibles de devenir *iodynamiques*, c'est-à-dire conducteurs de l'électricité, sous l'action des foyers d'ébranlement de l'éther (flammes, corps incandescents, étincelle électrique, aigrette, rayons).

Les ions ainsi produits constitueront par leur ensemble des projections comparables aux projections cathodiques; lorsqu'ils viennent à rencontrer une surface électrisée, ils constituent un fluide élastique superficiel (notre nouveau fluide, que nous désignerons sous le nom de fluide Γ), capable de refouler l'électricité de toutes parts et, dès lors, susceptible de déterminer les figures géométriques prévues par l'hydrodynamique et obtenues par nous.

Combinaisons et réactions chimiques. — Pour que deux corps puissent entrer en combinaison, il faut que l'un d'eux soit au moins à l'état *iodynamique*, de manière à entraîner son voisin dans le tourbillon moléculaire. C'est donc le métal qui déterminera en général la réaction; le métalloïde étant moins conducteur, donc fortement aniodynamique, jouera le rôle passif.

Une élévation de température aura généralement pour résultat d'accroître l'iodynamisme de la matière; elle pourra donc favoriser la production d'une réaction. Mais cette même action pourra déterminer un effet tout opposé si elle est telle que les éléments se trouvent

maintenus à des distances trop considérables. Ainsi que nous l'avons vu, la lumière (notamment la lumière ultraviolette) constitue un puissant agent iodynamique. Elle pourra donc déterminer les réactions bien connues, dont la plus curieuse est la combinaison de l'hydrogène et du chlore.

L'étincelle électrique iodynamise avec une grande puissance, ainsi que nous l'avons dit au paragraphe précédent; aussi provoque-t-elle la combinaison de l'hydrogène et de l'oxygène, la formation de l'ozone, etc.

Images latentes de la photographie. — Lorsqu'une substance se trouve soumise à une cause quelconque provoquant l'état iodynamique, il se peut que cette substance conserve cet état après que la cause a cessé d'agir. Il en résultera que, mise en présence de certains réactifs, elle aura acquis la faculté de subir des transformations chimiques, faculté qu'elle ne possédait pas avant l'action iodynamisante. Les parties d'une plaque photographique exposées à la lumière sont iodynamisées et acquièrent la faculté de réagir sur le développateur, alors que les autres parties demeurent intactes.

Condensation. — Les phénomènes de condensation de vapeur doivent s'interpréter de la même manière. On sait, en effet, que ce phénomène se produit si l'on dirige un faisceau de rayons X à travers un jet de vapeur. L'aigrette et la décharge électriques produisent les mêmes résultats.

Dureté. — Les molécules iodynamiques étant reliées par des chaînons ioniques formeront des corps *généralement* malléables; les non conducteurs seront généralement cassants.

Soudure. — Les belles recherches de notre confrère, M. Spring, ont montré que les surfaces fraîches des métaux se soudent avec facilité par simple juxtaposition, conséquence nécessaire du mouvement ionique des surfaces en présence.

Cette soudure s'exécute, en général, avec d'autant plus de difficulté que le corps est moins conducteur. Le verre, par exemple, ne se soude pas.

Diffusion. — La diffusion dans les solides, également constatée par M. Spring, est la conséquence de l'état iodynamique; elle est très marquée dans les métaux; elle est faible ou nulle dans les diélectriques solides. C'est ainsi que si l'on soude un verre coloré à un verre qui ne l'est pas, la migration de la substance colorée ne se produit pas.

Disons, en terminant cette introduction, qu'il serait du plus haut intérêt d'examiner l'action de l'iodynamisme sur les êtres vivants, l'action de certains poisons et de doses excessivement diluées.

Sur la synthèse de l'ammoniaque par l'électricité; par Alexandre de Hemptinne.

On sait depuis longue date qu'un mélange de 1 volume d'azote et de 3 volumes d'hydrogène soumis à l'action des étincelles ou des effluves électriques se combine pour former de l'ammoniaque. L'influence de la pression, de la température, de la source d'électricité, n'a guère été étudiée jusqu'ici; j'ai fait quelques recherches sur l'action de ces différents facteurs.

INFLUENCE DE LA DISTANCE EXPLOSIVE.

J'ai fait ces expériences au moyen de l'appareil représenté figure 1. Il se compose d'un récipient en verre A, d'un diamètre de 23 millimètres dans sa partie la plus large; celle-ci a environ 50 millimètres de longueur; à l'extrémité de la partie plus étroite C' se trouve soudé un gros fil de platine E'; un autre fil de platine E pénètre dans l'appareil par le bouchon en caoutchouc B; on peut ainsi augmenter ou diminuer à volonté la distance explosive. Le tube T, qui sert à mesurer la pression du gaz dans l'appareil, plonge dans le mercure M; ce tube est presque capillaire; le volume occupé dans ce tube par le mercure est très petit en comparaison du volume total de A; il peut donc être négligé.

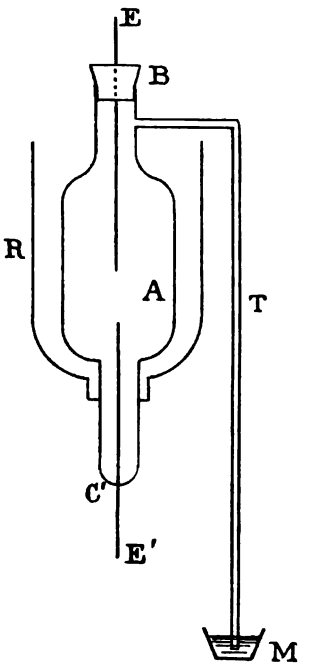


FIG. 1.

Tout l'appareil baigne dans l'eau du réservoir en verre R. Afin d'avoir un mélange très pur d'azote et d'hydrogène, j'ai préparé de l'ammoniaque par l'action de la soude caustique sur le sulfate d'ammoniaque, j'ai fait passer le gaz par un tube où il était décomposé par

INFLUENCE DE LA PRESSION.

Dans la première colonne du tableau suivant se trouvent indiquées les pressions; dans la seconde, la durée des expériences en minutes; dans la troisième, l'ascension obtenue avec les étincelles d'une bobine de Ruhmkorff alimentée par un courant de 3 ampères; dans la quatrième, l'ascension du mercure, les étincelles étant obtenues au moyen de la disposition de Tesla.

		Ascension pour	
Pression.	Temps.	la bobine.	disp. de Tesla.
—	—	—	—
660	15	14	8
580	15	11	4
450	15	13	2
360	15	20	—
280	15	92	3
180	2	24	2

La formation de l'ammoniaque est donc beaucoup plus rapide aux basses pressions; cette action est bien plus sensible avec le courant de la bobine de Ruhmkorff qu'avec celui de Tesla; cette formation plus rapide de l'ammoniaque correspond à un changement dans l'aspect de la décharge; celle-ci, qui était composée de filaments violets, prend une autre apparence vers 180 millimètres; dans le cas de la bobine, les fils de platine sont couverts d'une gaine violette plus ou moins étendue; ces gaines sont réunies par un espace faiblement lumineux.

Avec la décharge de Tesla, les filaments sont rougeâtres et très mobiles; à 180 millimètres, il n'y a plus entre les pointes qu'un gros trait rouge pâle et une lueur bleue s'étendant plus loin sur les fils.

Pour les expériences à une pression plus élevée que la pression atmosphérique, j'ai dû modifier un peu l'appareil; celui-ci est représenté par la figure 3. T est un tube capillaire très long; le gaz contenu dans B est comprimé et soumis à l'action des étincelles qui jaillissent entre E et E'; au-dessus du mercure se trouve un peu d'acide sulfurique pour absorber l'ammoniaque formé.

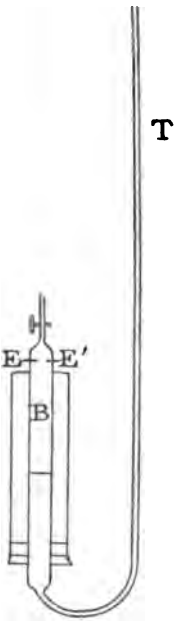


Fig. 3.

Pression.	Durée en minutes.	Descente en millimètres pour l'action du courant de la bobine.
—	—	—
1960	10	36
1310	10	20
762	10	3

Ces chiffres, ayant été obtenus dans des conditions un peu différentes, ne peuvent pas être comparés directe-

ment à ceux des expériences précédentes; ils montrent pourtant que si l'on part d'une pression assez élevée, la quantité d'ammoniaque formée va en décroissant lorsque la pression diminue, pour atteindre un minimum; celui-ci dépend sans doute de la distance explosive.

A partir de ce minimum, la quantité formée croît à mesure que la pression diminue; cet accroissement est surtout rapide lorsque la pression devient faible.

Ces phénomènes sont sans doute la conséquence de l'action de deux facteurs, savoir : la densité des gaz et la nature de la décharge.

Aux pressions élevées, la décharge se fait plus difficilement, mais les étincelles, traversant un mélange gazeux très dense, ont chance de combiner une assez grande quantité de gaz sur leur trajet. Aux pressions faibles, il y a moins de molécules gazeuses par unité de volume, mais par contre la décharge est plus épanouie, elle occupe un volume plus grand, de plus, les tensions étant moins fortes, le produit des gaz combinés est moins exposé à être redécomposé.

ACTION DES EFFLUVES.

Il s'agit plutôt ici de l'effet obtenu par la décharge entre deux tubes concentriques en verre, formant l'appareil connu sous le nom d'ozonateur de Berthelot.

Le tableau suivant donne le résultat des expériences :

Pressions.	Durée.	Ascension du mercure pour la décharge de la bobine.	Ascension du mercure pour la décharge du courant de Tesla.
610	15	5	7.5
180	15	6.5	9

L'effet de la pression se fait moins sentir que dans le cas des étincelles; la formation de l'ammoniaque se fait pourtant mieux pour la pression plus faible. Contrairement à ce que l'on observe pour les étincelles, l'emploi du courant de Tesla est plus favorable que celui de la bobine; cela provient sans doute de ce que la tension de ce courant étant beaucoup plus élevée, la surface des tubes en verre se couvre plus facilement d'un grand nombre d'étincelles.

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE.

J'ai encore fait quelques expériences en refroidissant le mélange gazeux à — 78°; j'ai obtenu ainsi, dans le cas des étincelles agissant pendant la même durée :

Ascension du mercure.	Température.
—	—
15	— 75°
8	15

A — 78°, la formation de l'ammoniaque est donc presque deux fois plus rapide; ce résultat n'a rien de surprenant, puisque à — 78°, l'ammoniaque formée se condense immédiatement et se trouve ainsi soustraite à toute nouvelle décomposition qui pourrait avoir lieu. Dans le cas des grandes distances explosives, je n'ai pas observé d'effet appréciable, même en opérant à — 78°.

—

Sur le triméthylène-carbinol $\begin{matrix} H_2C \\ | \\ H_2C \end{matrix} > CH - CH_2(OH)$ *et ses dérivés;* par Paul Dalle, docteur en sciences.

A la fin de sa notice sur le *nitrile éthyléno-acétique* (*), M. le professeur Louis Henry s'exprime comme suit :

« Les nitriles se prêtent aisément à des transformations variées. J'espère qu'il sera possible d'arriver, à l'aide du nitrile éthyléno-acétique $\begin{matrix} H_2C \\ | \\ H_2C \end{matrix} > CH - CN$, à l'alcool éthyléno-éthylique $\begin{matrix} H_2C \\ | \\ H_2C \end{matrix} > CH - CH_2(OH)$. »

Je vis dans ces paroles de mon savant maître une invitation explicite à entreprendre des recherches dans cette direction.

Le *triméthylène-carbinol* est le plus simple des alcools primaires aliphatiques à chaîne fermée. Il correspond à l'*alcool isobutylique,* lui-même le plus simple des alcools primaires à chaîne ramifiée,

$$\begin{matrix} H_2C \\ | \\ H_2C \end{matrix} > CH - CH_2(OH); \qquad \begin{matrix} H_3C \\ | \\ H_3C \end{matrix} > CH - CH_2(OH).$$

Il était intéressant, au point de vue général, de com-

(*) *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique* (Classe des sciences), n° 1, pp. 17 et suiv., 1899.

parer, tant sous le rapport physique que sous le rappor chimique, les composés *éthyléno-éthyliques* et *éthyléno-acétiques* à chaîne fermée avec les composés correspondants *diméthyl-éthyliques* et *diméthyl-acétiques* à chaîne ouverte,

$$\begin{matrix} H_2C \\ | \\ H_2C \end{matrix} > CH - CH_2X\,; \qquad \begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} > CH - CH_2X\,;$$

$$\begin{matrix} H_2C \\ | \\ H_2C \end{matrix} > CH - C\equiv\,; \qquad \begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} > CH - C\equiv,$$

dans le but de déterminer l'influence de l'élimination d'une molécule d'hydrogène du système tricarboné $\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} > CH$ - et, par suite, la fermeture de la chaîne et la formation du triangle triméthylénique $\begin{matrix} H_2C \\ | \\ H_2C \end{matrix} > CH$ -, sur les propriétés de la molécule totale primitive.

C'est le résultat des recherches exécutées pour résoudre ce problème que j'ai l'honneur de présenter à l'Académie.

Ce mémoire est divisé en trois parties : la première est consacrée à la préparation et à la description du triméthylène-carbinol et de ses principaux dérivés; dans la seconde, j'étudie quelques composés qui se rattachent à l'acide éthyléno-acétique; dans la troisième, j'établis la comparaison, à divers points de vue, entre les dérivés à chaîne ouverte et les dérivés correspondants à chaîne fermée signalés précédemment.

Avant d'aborder l'objet de mon travail proprement dit, je ne crois pas inutile de m'arrêter quelque peu aux composés qui servent de point de départ aux dérivés du *méthyl-triméthylène* $\begin{matrix} H_2C \\ | \\ H_2C \end{matrix} > CH - CH_3$ que j'ai étudiés.

Le point de départ ultime de tout cet ensemble de dérivés est le *chloro-bromure de triméthylène* $ClCH_2 - CH_2 - CH_2Br$. A l'origine de mes recherches, je l'ai préparé moi-même suivant le procédé connu, la fixation de l'acide bromhydrique sur le chlorure d'allyle $CH_2 = CH - CH_2Cl$.

Le chlorure d'allyle lui-même a été obtenu directement par la réaction de l'acide chlorhydrique sur l'alcool allylique. Celui-ci est placé dans un ballon maintenu dans l'eau froide et surmonté d'un réfrigérant en spirale. On dirige dans l'alcool un courant de gaz chlorhydrique sec, en léger excès. Alors que cette limite est atteinte, on soumet à la distillation au bain d'eau le liquide, mélange d'alcool allylique, de chlorure d'allyle, d'eau et de produits accessoires provenant soit de la réaction du chlorure sur l'alcool présent non attaqué, soit de l'addition de l'acide chlorhydrique à ces composés. Le rendement d'une opération bien conduite est d'environ 60 %.

La transformation du *chlorure d'allyle* en *chloro-bromure de triméthylène* constitue encore pour moi une opération relativement malaisée à exécuter. Après quelques essais infructueux, j'ai réussi dans les conditions que voici :

Le chlorure d'allyle est mélangé de son volume d'eau. Le vase qui renferme le liquide étant maintenu dans un mélange réfrigérant de glace et de sel marin, on y fait arriver, jusqu'à refus, un courant d'acide bromhydrique gazeux. Le flacon, solidement bouché, est maintenu à la température ordinaire. Après vingt-quatre heures environ, toute pression a disparu à l'intérieur. Le même traitement est répété cinq fois. La pesée de la couche liquide supérieure insoluble annonce que le chlorure d'allyle a absorbé la quantité de gaz bromhydrique nécessaire.

Dans ces conditions, le rendement en *chloro-bromure de triméthylène* est de 50 %.

J'ai trouvé préférable, dans la suite, de me fournir de ce produit à la maison Kahlbaum, de Berlin.

J'ai préparé le *nitrile γ chloro-butyrique* $ClCH_2 - CH_2 - CH_2 - CN$ en suivant les indications données par M. Louis Henry, dans son mémoire sur les nitriles-alcools (*). Le rendement est d'environ 80 %. Il se forme, comme on sait, dans ces circonstances, une quantité qui n'est pas à négliger de *nitrile glutarique* $NC - (CH_2)_3 - CN$.

PREMIÈRE PARTIE.

NITRILE ÉTHYLÉNO - ACÉTIQUE

$$\begin{matrix} H_2C \\ | \\ H_2C \end{matrix} > CH - CN.$$

Le nitrile éthyléno-acétique est le point de départ *immédiat* des composés du méthyl-triméthylène $\begin{matrix} H_2C \\ | \\ H_2C \end{matrix} > CH - CH_3$ dont je me suis occupé.

J'ai modifié quelque peu les conditions dans lesquelles ce composé si remarquable a été obtenu d'abord par M. Louis Henry.

La potasse caustique pulvérulente est placée dans un ballon à distillation fractionnée dont le tube adducteur est soudé à la partie inférieure de la douille du ballon.

(*) Page 76.

Sur cette potasse caustique, chauffée vers 180°, on fait tomber goutte à goutte le nitrile γ chloro-butyrique : le nitrile éthyléno-acétique bouillant à 135° distille immédiatement. On ne constate la production de vapeurs ammoniacales, et par conséquent d'acide éthyléno-acétique, qu'en faible quantité. Le rendement de l'opération en nitrile éthyléno-acétique est d'environ 62 %.

Je n'ai rien à ajouter à la description qu'a faite de ce corps M. Louis Henry.

AMINE ÉTHYLÉNO-ÉTHYLIQUE

$$\begin{matrix} H_2C \\ | \\ H_2C \end{matrix} > CH - CH_2(NH_2).$$

Préparation. — Ce composé a été obtenu par l'hydrogénation vive du nitrile éthyléno-acétique. (Méthode de Ladenburg.) Voici quelques détails au sujet de cette opération. Dans 400 grammes d'alcool anhydre tenant en dissolution 17 grammes de nitrile, on a introduit, par petites quantités, 35 grammes de sodium découpé en copeaux.

La réaction est d'abord assez vive; plus tard, il est nécessaire de l'activer en chauffant le ballon où elle s'opère au bain d'eau.

Il résulte de là une masse poisseuse dont on expulse l'alcool en même temps que l'amine formée par une distillation jusqu'à siccité. On sature l'amine par de l'acide chlorhydrique; après expulsion de l'alcool, l'amine est chassée de son chlorhydrate par une solution concentrée de potasse caustique, où elle est insoluble. Elle y constitue une couche liquide surnageante.

L'emploi successif du carbonate potassique fondu et de la potasse caustique en fragments permet de la dessécher et de la déshydrater totalement. La dernière rectification a été faite sur du sodium pour en assurer la déshydratation totale.

Cent soixante-sept grammes de nitrile, employés en cinq opérations successives, ont fourni 102 grammes d'amine : le rendement était donc de 56 °/₀.

Analyse. — Voici les résultats des analyses que j'ai faites de ce produit.

A. Carbone et hydrogène.

I. 0gr,1194 de substance brûlée par CuO ont donné 0gr,2926 d'anhydride carbonique et 0gr,1418 d'eau;

II. 0gr,1758 de substance ont donné, par la même méthode, 0gr,4328 d'anhydride carbonique et 0gr,2052 d'eau.

Ces chiffres correspondent à :

	Trouvé.		
	I.	II.	Calculé.
C.	66.83	67.14	67.60
H.	13.19	12.97	12.67

B. Le dosage d'azote a fourni les résultats suivants :

		Azote °/₀	
	Substance.	trouvé.	calculé.
I. . . .	0gr,1247	19.62	19.71
II. . . .	0gr,1870	19.81	

Propriétés. — L'amine éthyléno-éthylique constitue

un liquide incolore, d'une odeur nauséabonde, qui caractérise d'ailleurs si désagréablement les amines simples. Elle est soluble dans les dissolvants ordinaires, l'eau, l'alcool et l'éther.

D'une saveur très caustique, elle attaque et désorganise fortement la muqueuse buccale.

Sa densité à l'état liquide, et déterminée à 16° centigrades, est égale à 0.8114.

Sous la pression de 758 millimètres, elle bout à 86°, la colonne mercurielle du thermomètre étant complètement dans la vapeur.

Sa densité de vapeur, déterminée selon la méthode de Hofmann, a été trouvée égale à 2.52.

Poids de la substance . . .	0gr,1814
Pression barométrique. . .	753mm
Mercure soulevé.	669mm
Tension de la vapeur . . .	84mm
Volume de la vapeur . . .	69cc,6
Température	100°

La densité calculée est 2.45.

L'indice de réfraction, pour la raie D du sodium, déterminé à 19° au moyen du réfractomètre de Pulfrich, est 1.4251 ; ce qui correspond à un pouvoir réfringent moléculaire égal à 22.38 au lieu de 21.90, pouvoir calculé selon la formule de ce composé.

L'amine éthyléno-éthylique est chassée de sa solution aqueuse par le carbonate bipotassique et la potasse caustique sous forme d'une couche liquide surnageante qui en représente l'hydrate.

Elle s'unit, à la façon de l'ammoniaque, aux acides minéraux et organiques. Je signalerai, parmi ces composés, spécialement :

α. — *Le chlorhydrate.*

Sel blanc, très hygroscopique, soluble dans l'eau et l'alcool.

Un échantillon, conservé pendant plusieurs jours dans un exsiccateur, a été soumis à l'analyse et a fourni les résultats qui suivent :

I. 0gr,1225 de substance ont donné 0gr,1588 de chlorure argentique;

II. 0gr,245 de substance en ont fourni 0gr,3252.

Ces deux déterminations permettent d'établir les rapports suivants :

	Substance.	Cl °/o trouvé.	Cl °/o calculé.
I. . . .	0gr,1225	33.12	33.01
II. . . .	0gr,2450	32.72	

β. — *Le chloro-platinate.*

En ajoutant à la solution aqueuse de l'amine éthylénoéthylique quelques gouttes d'acide chlorhydrique, puis une solution alcoolique de $PtCl_4$, on obtient un précipité de sel double chloro-platinique d'un jaune citron, à peine soluble dans l'eau froide, un peu plus soluble dans l'eau chaude. Par dessiccation, on obtient de jolies lamelles jaunes d'or.

Le tableau qui suit résume les résultats des analyses faites de deux échantillons de ce composé :

	Substance.	Platine °/o trouvé.	Platine °/o calculé.
I. . . .	0gr,0961	35.38	35.25
II. . . .	0gr,0658	35.56	

TRIMÉTHYLÈNE-CARBINOL $\begin{matrix} H_2C \\ | \\ H_2C \end{matrix} > CH - CH_2(OH)$

OU ALCOOL ÉTHYLÉNO-ÉTHYLIQUE.

Préparation. — L'alcool *éthyléno-éthylique* prend naissance par l'action de l'acide azoteux sur l'amine précédemment décrite.

Voici, en résumé, le mode opératoire. Dans une dissolution aqueuse d'une demi-molécule-gramme de chlorhydrate de l'amine éthyléno-éthylique (53gr,7 dans 150 centimètres cubes d'eau), on introduit un peu plus d'une demi-molécule-gramme de nitrite de sodium (*) (soit 35 grammes en dissolution dans 150 centimètres cubes d'eau). En chauffant, un abondant dégagement d'azote se manifeste et la distillation s'établit : l'eau entraîne avec elle l'alcool et les quelques traces d'amine non transformées.

Le produit recueilli, additionné d'acide chlorhydrique étendu jusqu'à réaction légèrement acide, est distillé de nouveau, puis saturé avec du carbonate de potassium solide. Une couche légère, colorée en jaune-brun et constituant l'alcool éthyléno-éthylique, vient surnager.

Cette opération fut faite plusieurs fois et permit de réunir 50 grammes de liquide obtenu en traitant

(*) Le nitrite d'argent m'a cependant servi dans deux essais. Mais l'usage de ce composé coûteux et qu'il faut préparer ne donne pas un rendement plus avantageux En conséquence, je me suis servi exclusivement du $NaNO_2$ dans les opérations subséquentes.

165 grammes de chlorhydrate (*). Abandonné quelque temps sur du K_2CO_3 fondu et distillé ensuite sur de la baryte anhydre, la presque totalité du produit passa entre 122° et 127°. Une nouvelle rectification permit de fixer le point d'ébullition de cet alcool à 125°-126°, sous la pression de 756 millimètres, toute la colonne thermométrique dans la vapeur.

L'analyse de ce composé a fourni les résultats suivants :

I. 0gr,1947 de substance brûlée ont fourni 0gr,1964 d'eau et 0gr,4740 d'anhydride carbonique;

II. 0gr,1508 de substance ont fourni 0gr,1513 d'eau et 0gr,3683 d'anhydride carbonique.

D'où l'on déduit :

	Trouvé °/₀.		
	I.	II.	Calculé °/₀.
C.	66.42	66.61	66.67
H.	11.20	11.15	11.11

Propriétés. — L'alcool éthyléno-éthylique est un liquide incolore, un peu moins mobile que l'eau, d'une

(*) Ces rendements sont incontestablement peu avantageux. La réduction du chlorure acide par l'hydrogène naissant me laissait l'espoir d'obtenir de meilleurs résultats; mais c'est en vain que l'essai fut tenté. Le procédé opératoire décrit par Perkin (1) pour la préparation du tétraméthylène-carbinol $\begin{matrix} CH_2 - CH_2 \\ | \qquad | \\ CH_2 - CH - CH_2(OH) \end{matrix}$ fut suivi sans succès : 52 grammes de chlorure acide éthyléno-acétique ne donnèrent que 3 grammes de produit d'une rectification très difficile, l'échelle thermométrique montant d'une façon régulière pendant la distillation de 80° à 200°.

(1) *Journal of the Chemical Society.*

odeur agréable, légèrement aromatique, d'une saveur très piquante.

Sa densité, à 16°, est égale à 0.9122.

Il bout, comme je l'ai dit plus haut, à 125°-126°, sous la pression de 756 millimètres, toute la colonne mercurielle dans la vapeur (*).

Sa densité de vapeur, déterminée dans l'appareil de Hofmann, a été trouvée égale à 2.494.

Substance.	0gr,0205
Pression barométrique. . .	755mm
Mercure soulevé.	662mm
Tension de la vapeur . . .	95mm
Volume de la vapeur . . .	71cc
Température.	100°

La densité calculée est 2.488.

L'indice de réfraction de cet alcool, à 19°, pour la raie D du sodium a été trouvé égal à 1.43041.

D'après ce chiffre, on calcule, pour l'indice de réfraction moléculaire, suivant la formule

$$RM = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d},$$

la valeur de 20.39, laquelle concorde bien avec 20.09, obtenu en appliquant aux éléments de la formule moléculaire les valeurs données par Conrady.

(*) Le tétraméthylène-carbinol $\begin{matrix} H_2C - CH_2 \\ | \\ H_2C - CH - CH_2(OH) \end{matrix}$ de M. Perkin Jun., son homologue immédiatement supérieur, bout à 143°-144°. On voit que ces chiffres concordent d'une manière parfaite.

L'alcool éthyléno-éthylique est soluble dans tous les dissolvants ordinaires, l'eau, l'alcool, l'éther. Le carbonate bipotassique l'expulse de sa solution aqueuse sous forme d'une couche huileuse surnageante.

L'origine de cet alcool montre suffisamment quelle en est la structure. Une seule question reste à résoudre : sa nature d'alcool primaire.

On sait que, sous l'action de l'acide nitreux, des amines primaires $H_2C - NH_2$ déterminent parfois, par suite d'une transposition atomique à l'intérieur de la molécule, la formation, en des quantités qui ne sont nullement à négliger ,d'alcools secondaires. Je dirai tout de suite qu'il n'en a pas été ainsi dans le cas présent. L'alcool que je viens de décrire renferme bien le composant *alcool primaire* - CH_2 - OH. C'est ce que démontrent déjà ses relations de volatilité — 18° à 20° en moins — avec le tétraméthylène-carbinol de M. Perkin ; celui-ci, provenant du chlorure acide $\begin{matrix} H_2C - CH_2 \\ H_2C - CH - COCl \end{matrix}$,répond sans conteste à la formule $\begin{matrix} H_2C - CH_2 \\ H_2C - CH - CH_2(OH) \end{matrix}$; il trouve son homologue immédiatement inférieur dans le produit que je viens de décrire. Mais la preuve expérimentale directe de l'existence dans ce composé du composant H_2C - OH nous est fournie par la réaction si délicate de Victor Meyer (*).

Quelques gouttes de l'éther iodhydrique, dérivé de l'alcool éthyléno-éthylique, additionnées de deux fois leur poids de nitrite argentique, ont été chauffées dans un petit ballon à distillation fractionnée. Le dérivé nitré

(*) *Annalen der Chemie,* Band CLXXX, S. 139.

qui distille a été recueilli dans un tube à réaction. On a ajouté à ce liquide une solution aqueuse de potasse caustique et de nitrite sodique; l'addition de quelques gouttes d'acide sulfurique étendues d'eau a donné la coloration rouge sang qui caractérise le dérivé primaire.

J'ai préparé divers éthers de l'alcool éthyléno-éthylique; les faire connaître sera en même temps faire connaître l'action de divers réactifs sur ce composé.

CHLORURE ÉTHYLÉNO-ÉTHYLIQUE

$$\begin{matrix} H_2C \\ | \\ H_2C \end{matrix} > CH - CH_2Cl.$$

Cet éther a été obtenu, par voie directe, par l'action de l'acide chlorhydrique sur l'alcool éthyléno-éthylique.

On sature celui-ci, plongé dans un mélange réfrigérant, d'acide chlorhydrique gazeux. Le liquide est soumis pendant quelques heures, dans un tube scellé, à l'action de la chaleur dans l'eau bouillante. A froid, il se sépare en deux couches dont la supérieure est l'éther formé. On le lave à l'eau, on le dessèche par quelques flocons d'anhydride phosphorique et l'on rectifie (*).

(*) Vu le peu d'intensité de ses aptitudes réactionnelles et notamment de son pouvoir additionnel, il m'a paru qu'il ne fallait pas craindre que le triangle triméthylénique se rompît sous l'effort de HCl, ni que celui-ci s'y ajoutât. Dans le cas d'une addition intégrale, il se serait formé, soit $Cl\,CH_2 - CH\,Cl - CH_2 - CH_3$, Éb. 120°, soit $Cl\,CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2Cl$, Éb. probable vers 145°; en tout cas, un produit beaucoup moins volatil que le chlorure que je désirais obtenir.

L'analyse du produit a fourni les résultats suivants :

I. 0gr,0450 de substance donnèrent 0gr,0708 de chlorure argentique;

II. 0gr,0601 de substance en fournirent 0gr,0994.

Ces chiffres correspondent à la composition centésimale suivante :

	Substance.	Cl °/o trouvé.	Cl °/o calculé.
I. . . .	0gr,0450	38.86	39.22
II. . . .	0gr,0601	39.10	

Le chlorure *éthyléno-éthylique* est un liquide incolore, mobile, d'une odeur agréable.

Sa densité, à 16°, est égale à 0.9647. Il bout à 85°-86° sous la pression de 756 millimètres. Sa densité de vapeur, déterminée selon la méthode de Hofmann, a été trouvée égale à 3.21

Substance.	0gr,0682
Pression barométrique. . .	749mm
Mercure soulevé.	562mm
Tension de la vapeur . . .	187mm
Volume de la vapeur . . .	91cc
Température.	100°

La densité calculée est 3.127.

Ce corps est insoluble dans l'eau qu'il surnage. L'alcool et l'éther le dissolvent aisément.

BROMURE ÉTHYLÉNO-ÉTHYLIQUE

$$\begin{matrix} H_2C \\ | \\ H_2C \end{matrix} > CH - CH_2Br.$$

Je l'ai obtenu, comme le précédent, par l'action directe de l'acide bromhydrique sur l'alcool. A 1 volume de celui-ci, on a ajouté 3 volumes d'acide bromhydrique aqueux que l'on a saturé d'acide HBr gazeux, dans un mélange réfrigérant.

Le liquide a été chauffé en tube scellé, pendant quelques heures, dans l'eau bouillante. A froid, on constate qu'il s'est séparé en deux couches; la couche inférieure était l'éther formé. On a distillé le tout avec de l'eau. L'éther bromhydrique distille rapidement avec quelque peu d'eau qui le recouvre. Le rendement est, à peu de chose près, intégral. Une seule rectification, sur l'anhydride phosphorique, suffit pour obtenir le produit à l'état de pureté.

Son analyse a fourni les résultats suivants :

	Substance.	AgBr.	Br % trouvé.	Br % calculé.
I. . . .	0gr,0600	0gr,0830	58.97	59.27
II. . . .	0gr,0801	0gr,0113	59.13	

Le bromure éthyléno-éthylique constitue un liquide incolore, d'une odeur agréable et pénétrante.

Sa densité, à 16°, est de 1.587.

Il bout à 109°-110° sous la pression de 750 millimètres.

Sa densité de vapeur a été trouvée égale à 4.697.

Substance	0gr,0980
Pression barométrique . . .	749mm
Mercure soulevé	564mm
Tension de la vapeur . . .	185mm
Volume de la vapeur . . .	90cc,6
Température	100°

La densité calculée est 4.665.

Ce bromure ne possède pas de pouvoir additionnel au brome. Même sous l'action de la chaleur, alors qu'on atteint la température d'ébullition du brome, aucune réaction ne se manifeste.

Cette inertie est remarquable, car si ce bromure était un dérivé non saturé, l'élément halogéné, même dans les conditions ordinaires, réagirait avec une grande intensité.

IODURE ÉTHYLÉNO-ÉTHYLIQUE

$$\begin{matrix} H_2C \\ | \\ H_2C \end{matrix} > CH - CH_2I.$$

Étant donnée l'intensité du pouvoir additionnel et des aptitudes réactionnelles de l'acide iodhydrique, il eût été imprudent de soumettre à l'action de cet agent l'alcool éthyléno-éthylique, dans le but d'obtenir son éther. J'ai dû recourir à une autre méthode, employée déjà précédemment avec succès dans des cas délicats comme celui-ci, à savoir l'action de l'éther chlorhydrique ou bromhydrique correspondant sur l'iodure de sodium

dans l'alcool méthylique (*). L'emploi de l'éther bromhydrique est le plus avantageux. Afin d'éviter le tassement du sel insoluble formé, on ajoute à l'iodure sodique quelques fragments de verre pour rompre la continuité dans la masse.

On chauffe en vase clos, au bain d'eau, pendant quelque temps.

L'addition de l'eau au liquide refroidi y détermine la précipitation d'une huile brune, insoluble, qui est l'éther formé. On dessèche à l'aide de P_2O_5 et l'on rectifie.

L'analyse du produit a fourni les résultats suivants :

			Iode °/₀	
	Substance.	AgI.	trouvé.	calculé.
I. . . .	0gr,1140	0gr,1457	69.07	69.77
II. . . .	0gr,1368	0gr,1754	69.31	

L'iodure éthyléno-éthylique constitue un liquide incolore, brunissant à la lumière, exhalant une odeur de raifort.

Sa densité, à 16°, est égale à 1.725. Il bout à 135° sous la pression de 760 millimètres.

L'iodure éthyléno-éthylique est insoluble dans l'eau. L'alcool et l'éther le dissolvent aisément, comme d'ailleurs ses correspondants chlorhydrique et bromhydrique.

(*) Voir, au sujet de la préparation des éthers iodhydriques dans ces conditions :

Louis Henry, *Sur divers composés triméthyléniques* (Extr. des Bull. de l'Acad. roy. de Belgique, 3e sér., t. XXXIII, n° 5, pp. 407-412, 1893);

Lobry de Bruyn, *Zeitschrift für physikalische Chemie*, Bd X, S. 782 1892.

ACÉTATE ÉTHYLÉNO-ÉTHYLIQUE

$$\begin{matrix} H_2C \\ | \\ H_2C \end{matrix} > CH - CH_2 - (O) - CO - CH_3.$$

Ce produit résulte de l'action du chlorure d'acétyle en léger excès sur le triméthylène-carbinol.

La réaction s'établit sous l'action de la chaleur et se poursuit paisiblement au milieu d'un dégagement de gaz HCl. Après quelque temps de chauffe, la masse liquide est introduite dans l'eau; l'éther formé se précipite; on le lave au carbonate acide de potassium et on le dessèche à l'aide de P_2O_5. Une seule rectification suffit pour l'obtenir à l'état de pureté.

L'acétate éthyléno-éthylique constitue un liquide incolore, mobile, d'une agréable odeur, rappelant celle de l'acétate d'éthyle.

Sa densité, à l'état liquide, est égale à 0.9605 à 16°. Il bout fixe à 134° sous la pression de 758 millimètres, toute la colonne mercurielle dans la vapeur.

Il est fort peu soluble dans l'eau, mais l'éther le dissout aisément, ainsi que l'alcool.

ISOBUTYRATE ÉTHYLÉNO-ÉTHYLIQUE

$$\begin{matrix} H_2C \\ | \\ H_2C \end{matrix} > CH - CH_2 - (O) - CO - CH < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3. \end{matrix}$$

Il s'obtient, comme le précédent, à l'aide du chlorure d'isobutyryle $(CH_3)_2 - CH - COCl$. C'est un liquide incolore, à odeur parfumée, insoluble dans l'eau; sa densité, à 16°, est égale à 0.9378.

Il bout à 164° sous la pression de 763 millimètres, toute la colonne mercurielle dans la vapeur.

DEUXIÈME PARTIE.

DÉRIVÉS ÉTHYLÉNO-ACÉTIQUES.

J'ai préparé l'acide éthyléno-acétique, ainsi que l'a indiqué M. Louis Henry, par la réaction de la potasse caustique aqueuse sur le nitrile $\begin{matrix} H_2C \\ | \\ H_2C \end{matrix} > CH - CN$ (*).

Il est probable que la réaction de l'acide chlorhydrique à chaud serait plus expéditive. Ce que l'on sait de la difficulté que l'on a à fixer l'acide HBr sur le triangle triméthylénique $\begin{matrix} H_2C \\ | \\ H_2C \end{matrix} > CH -$, autorise à penser que l'acide HCl le laisserait intact. Je n'ai pas été à même de vérifier cette supposition.

Je n'ajouterai à la description connue de l'acide éthyléno-acétique que ce qui concerne sa conductibilité; je la mentionne dans l'appendice.

ÉTHERS ÉTHYLÉNO-ACÉTIQUES.

J'en ai préparé deux seulement, intéressants à examiner au point de vue de leur volatilité, à savoir :

1° L'*éthyléno-acétate d'isobutyle :*

$$\begin{matrix} H_2C \\ H_2C \end{matrix} > CH - CH_2 - (O) - CO - CH < \begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}$$

2° L'*éthyléno-acétate éthyléno-éthylique :*

$$\begin{matrix} H_2C \\ | \\ H_2C \end{matrix} > CH - CH_2 - (O) - CO - CH < \begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2. \end{matrix}$$

(*) Travail cité plus haut, p. 19.

Ces corps résultent de l'action du chlorure éthyléno-acétique sur les alcools correspondants, isobutylique et éthyléno-éthylique.

La réaction s'établit sous l'action d'une douce chaleur, prolongée pendant quelque temps. Il se dégage de l'acide chlorhydrique gazeux.

Les produits sont lavés à l'eau et au carbonate potassique. On les dessèche à l'aide de P_2O_5.

Ce sont des liquides incolores, peu odorants, insolubles dans l'eau.

L'*éthyléno-acétate d'isobutyle* bout, sous la pression de 761 millimètres, à 173-174°, toute la colonne mercurielle dans la vapeur. Sa densité, à 16°, est égale à 0.9208.

L'*éthyléno-acétate éthyléno-éthylique* bout dans les mêmes conditions à 191°. Sa densité à 16° est égale à 0.9972.

CHLORURE ÉTHYLÉNO-ACÉTIQUE

$$\begin{matrix} H_2C \\ | \\ H_2C \end{matrix} > CH - COCl.$$

Ce corps résulte de l'action du trichlorure de phosphore sur l'acide éthyléno-acétique, dans la proportion de 3 molécules de celui-ci pour 2 de chlorure phosphoreux.

La réaction s'établit sous l'action d'une chaleur peu élevée que l'on continue pendant quelque temps. Il se dégage de l'acide chlorhydrique.

A froid, le chlorure formé surnage une masse poisseuse de composé phosphoreux. On le sépare de celle-ci et on le soumet à la distillation.

On a trouvé, dans ce composé, 33.92 et 33.96 °/₀ de chlore. La formule en demande 33.97.

Le chlorure éthyléno-acétique constitue un liquide incolore, mobile, d'une densité égale à 1.185 à 17°, bouillant à 119° sous la pression de 760 millimètres.

Sa densité de vapeur, déterminée dans l'appareil de Hofmann, a été trouvée égale à 3.741.

Substance	0gr,0265
Pression barométrique. . .	756mm
Mercure soulevé.	674mm
Tension de la vapeur . . .	82mm
Volume de la vapeur . . .	69cc,4
Température	100°

La densité calculée est 3.611.

Ce corps présente les propriétés ordinaires des composés de cette sorte. Il fume à l'air, tombe au fond de l'eau pour y disparaître après quelque temps, en régénérant son acide, réagit intensément sur l'alcool et l'ammoniaque, etc.

ÉTHYLÉNO-ACÉTAMIDE

$$\begin{matrix} H_2C \\ | \\ H_2C \end{matrix} > CH - CO(NH_2).$$

Ce produit résulte de l'action du chlorure précédent sur l'ammoniaque aqueuse.

On agite le mélange; l'amide formée y constitue un précipité pulvérulent. On l'extrait par l'éther, d'où elle cristallise en beaux cristaux fusibles à 120°.

Cette amide est peu soluble dans l'eau; l'alcool et l'éther la dissolvent aisément.

Il eût été intéressant de pouvoir examiner, au point de vue de sa fusibilité, l'amide complexe formée par la réaction du chlorure éthyléno-acétique sur l'éthylène-éthylamine et répondant à la formule

$$\begin{matrix} H_2C \\ | \\ H_2C \end{matrix} > CH - CH_2 - (NH) - CO - CH > \begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2. \end{matrix}$$

Je regrette de n'avoir pas eu à ma disposition une quantité suffisante de matière pour produire ce composé.

APPENDICE A LA PREMIÈRE ET A LA SECONDE PARTIES.

A. — *Addition de l'acide* HBr.

Les dérivés du *méthyl-triméthylène* $\begin{matrix} H_2C \\ | \\ H_2C \end{matrix} > CH\text{-}CH_3$ sont isomères avec les dérivés correspondants des *butylènes* C_4H_8 de diverse structure, à chaîne carbonée ouverte. Ceux-ci constituent des composés *non saturés*, et en cette qualité, ils se caractérisent par leur pouvoir additionnel, lequel s'exerce parfois avec une grande énergie vis-à-vis de systèmes moléculaires simples, tels que Br_2, ou composés, tels que HI, HBr et même HCl.

Il n'en est pas ainsi dans les composés dont je viens de m'occuper.

M. Louis Henry a déjà signalé l'incapacité où est le nitrile éthyléno-acétique de se combiner avec le brome (*). C'est même l'inertie de cet agent sur ce composé qui lui a fait reconnaître la nature véritable de celui-ci qu'il

(*) Mémoire cité plus haut.

avait d'abord pris, comme il y était autorisé par l'analogie, pour le *nitrile vinyl-acétique* $H_2C = CH - CH_2 - CN$.

J'ai fait connaître plus haut ce qu'il en est de l'action du brome sur l'éther bromhydrique du triméthylène-carbinol. Ce n'est pas à dire toutefois que les dérivés du méthyl-triméthylène sont dépourvus d'une manière absolue du pouvoir additionnel.

On sait déjà que celui-ci se retrouve dans le *triméthylène* $H_2C < \begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix}$. L'addition des systèmes XX ou XX' dans ce cas très simple ne peut donner lieu à aucune difficulté ; il en résulte des dérivés *bi-primaires* $XCH_2 - CH_2 - CH_2X$ *triméthyléniques*, ou, dans le cas d'un système hydrogéné, tel que HBr, un dérivé *propylique primaire* $H_3C - CH_2 - CH_2X$.

Le problème est plus compliqué en ce qui concerne les dérivés du méthyl-triméthylène vis-à-vis d'un système additionnel mixte tel que l'acide bromhydrique.

Je me suis proposé de le résoudre en ce qui concerne le bromure éthyléno-éthylique $\begin{matrix} H_2C \\ | \\ H_2C \end{matrix} > CH - CH_2Br$, où il se présente dans les conditions les plus favorables pour être abordé avec chance de succès.

Cet éther s'ajoute, en effet, à l'acide bromhydrique sous l'action de la chaleur pour former un *bibromure de butylène* $C_4H_8Br_2$.

En fait, j'ai chauffé en tube scellé, pendant quelques heures, à une température d'environ 170°. J'ai lieu de croire que cette température était plus élevée et qu'elle a été maintenue plus longtemps qu'il n'était nécessaire, car il s'était formé, à l'intérieur du tube, une matière charbonneuse. La provision de bromure dont je disposais

ne m'a pas permis de répéter cet essai dans des conditions plus favorables.

J'ai soumis le tout à la distillation et j'ai recueilli une certaine quantité d'un liquide insoluble dans l'eau et plus lourd que celle-ci. La détermination de son point d'ébullition suffisait déjà, après son analyse, pour fixer l'individualité du composé formé. L'addition de HBr au bromure éthyléno-éthylique $\begin{matrix} H_2C \\ H_2C \end{matrix} > CH\text{-}CH_2Br$ ne peut se faire que de deux façons, le brome se plaçant le plus près ou le plus loin possible dans la molécule du composant $-CH_2Br$, pour déterminer dans le premier cas le *bibromure de butylène* de Wurtz $H_3C\text{-}CH_2\text{-}CHBr\text{-}CH_2Br$ 1-2, Éb. 165° (*), dans le second le *bibromure de tétraméthylène* $H_2CBr - CH_2 - CH_2 - H_2Br$ 1-4, Éb. 195°-196°, que M. Hamonet a fait connaître d'une manière précise, après M. Louis Henry, au cours de ses recherches sur le *butanol* 1-4 $(HO)\ CH_2 - (CH_2)_2 - CH_2(OH)$ (**). Dans la réalité, le produit que j'ai recueilli, desséché par P_2O_5, a distillé sous la pression de 767 millimètres à 194°-197°. Sa densité à 13° est égale à 1.736 (***). J'y ai trouvé 71.44 % de brome (IV), alors que la formule en demande 74.06 %.

(*) *Comptes rendus*, t. LXVIII, p. 841, année 1869.

(**) *Comptes rendus*, t. CXXXII, p. 346, février 1901.

(***) Le produit de M. Hamonet bout à 196°-197° et a pour densité, à 18°, 1.79.

(IV) Quelque défectueuse que soit cette analyse, elle suffit cependant pour nous renseigner sur la composition de ce produit, si l'on tient compte que le *bromure éthyléno-éthylique* $\begin{matrix} H_2C \\ H_2C \end{matrix} > CH - CH_2Br$, le composé initial, ne renferme que 59.25 %.

En se plaçant aussi loin que possible du composant actif H_2C-Br, le brome, en rompant la chaîne carbonée triangulaire, reconstitue donc un composé analogue à celui aux dépens duquel le cycle fermé s'était constitué à l'origine. Un fait du même genre a déjà été constaté précédemment en ce qui concerne l'acide *triméthylène-dicarbonique* 1-1 ou *vinaconique* $\begin{matrix} H_2C \\ H_2C \end{matrix} > C - (CO\text{-}OH)_2$; en s'ajoutant à HBr, ce corps se transforme en *acide bromo-éthyl-malonique* $BrCH_2 - CH_2 - CH - (CO\text{-}OH)_2$ (*).

(*) Depuis l'époque où j'ai fait ces recherches, j'ai appris que l'*acide éthyléno-acétique* $\begin{matrix} H_2C \\ H_2C \end{matrix} > CH - CO(OH)$ s'ajoute à chaud à l'acide HCl concentré pour donner l'*acide γ-chloro-butyrique* $ClCH_2 - (CH_2)_2 - CO(OH)$ (1). De plus, on trouve mentionné dans le Supplément du grand Traité de Beilstein, page 193, le fait de l'addition de HBr fumant, à 175°, au même acide, avec formation d'*acide γ-bromo-butyrique* $BrCH_2 - (CH_2)_2 - CO(OH)$.

J'ajouterai encore que l'*acide bicarboxy-triméthylénique* $\begin{matrix} H_2C \\ H_2C \end{matrix} > C - (CO(OH))_2$ en s'ajoutant à l'acide HBr se transforme en *bromo-éthyl-malonique primaire*

$$BrCH_2 - CH_2 - CH < \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix}.$$

On voit que toutes ces observations concordent.

(1) E. De Barr, *American chemical Journal*, t. XXII, p. 332, novembre 1899.

B. — *Détermination de la constante de dissociation électrolytique.*

1° De l'acide éthyléno-acétique $\begin{matrix} H_2C \\ H_2C \end{matrix} > CH-CO(OH)$ (*).

Dans le tableau suivant, les valeurs de

v - donnent le nombre de litres que contient 1 molécule-gramme de l'acide;

μ - indiquent la conductibilité moléculaire à 25°;

100 m - marquent le coefficient de dissociation, c'est-à-dire l'expression de la conductibilité moléculaire en fonction de la conductibilité maximum $\mu_\infty = 356$;

100 k - donnent la constante de dissociation électrolytique en appliquant la formule d'Ostwald : $k = \frac{m^2}{v(1-m)}$.

En terminant, j'indique la valeur probable de 100 k = K.

$\mu_\infty = 356.$

v.	μ.	100 m.	100 k.
14.49	5.153	1.447	0.00146
24.98	6.739	1.893	0.00146
49.96	9.353	2.633	0.00142
99.92	13.37	3.754	0.00146
199.84	18.61	5.229	0.00144
399.68	25.84	7.259	0.00142

K = 0.00144.

(*) L'échantillon qui a servi à faire cette recherche avait été préparé par M. Louis Henry et provenait de sa collection.

En me servant d'un échantillon provenant de la maison Kahlbaum, de Berlin, j'ai trouvé pour constante de dissociation électrolytique de l'acide isobutyrique $\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} > CH - COOH$ une valeur égale à 0.00145, identiquement la même que celle assignée au même acide par M. Ostwald.

2° De l'amine éthyléno-éthylique $\begin{matrix} H_2C \\ H_2C \end{matrix} > CH-CH_2-NH_2 + H(OH)$.

$\mu_{20} = 204.$

$v.$	μ_v	$100\ m_v$	$100\ k.$
14.72	15.36	7.526	0.041
29.44	21.73	10.65	0.043
58.88	30.71	15.05	0.045
117.76	41.86	20.52	0.043
235.52	56.35	27.63	0.044
471.04	73.99	36.27	0.043

K = 0.044.

Pour l'*amine isobutylique* $\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} > CH - CH_2 - NH_2 + H(OH)$, avec un échantillon fourni par la maison Kahlbaum et de la pureté duquel je m'étais assuré, j'ai retrouvé pour *k* la valeur de 0.031, obtenue par M. Bredig et indiquée par Ostwald dans *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 13. Band, 1894, S. 295.

C. — *Comparaison des dérivés correspondants du méthyl-triméthylène* $\begin{matrix} H_2C \\ | \\ H_2C \end{matrix} > CH - CH_3$ *et du méthyl-tétraméthylène* $H_2C < \begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix} > CH - CH_3$.

C'est en 1883 que M. W.-H. Perkin (Jun.) a fait connaître l'*acide tétraméthylène carbonique* (*) $H_2C < \begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix} > CH - COOH$.

L'an dernier, il a mis au jour l'alcool correspondant, $H_2C < \begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix} > CH - CH_2(OH)$ (**), produit de la réduction du chlorure acide par l'hydrogène.

Entretemps, MM. Freund et Gudeman ont préparé quelques autres dérivés de ce groupe (***).

Les dérivés *tétraméthyléniques* sont, dans l'ordre cyclique, les homologues immédiatement supérieurs des dérivés *triméthyléniques* correspondants. Il m'a paru qu'il serait intéressant d'en faire la comparaison au point de vue de leur *volatilité relative*. Le tableau ci-joint réunit ces deux ordres de composés :

(*) *Berichte* de Berlin, Bd XVI, S. 1793.

(**) *Journal de la Société chimique de Londres*, vol. LXXIX, 1901.

(***) *Berichte* de Berlin, Bd XXI, S. 2692, année 1888.

		DÉRIVÉS		DIFFÉRENCE.
		triméthyléniques $\begin{matrix} H_2C \\ \vert \\ H_2C \end{matrix} > CH - C \equiv.$	tétraméthyléniques $H_2C < \begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix} > CH - C \equiv.$	
Hydrocarbure	$-CH_3$	Éb. 4°,5	Éb. 39°	35°
Alcool	$-CH_2(OH)$	— 125°-126°	— 143°-144°	17° à 19°
Acide	$-CO(OH)$	— 182°	— 194°	12°
Chlorure acide	$-COCl$	— 120°	— 142°-143°	22° à 23°
Éther éthylique	$-CO(OC_2H_5)$	— 134°	— 159°-162°	25° à 28°
Nitrile	$-CN$	— 135°	— 150°	15°
Amine	$-CN_2(NH_2)$	— 86°	— 82°-83°	—

On peut croire que certaines déterminations du point d'ébullition de composés *tétraméthyléniques* manquent de précision. Quoi qu'il en soit, on constate que tous sont notablement moins volatils que les dérivés *tétraméthylé-niques* correspondants. Il n'y a qu'une seule exception qui nous est offerte par l'*amine* $H_2C < \begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix} > CH - CH_2(NH_2)$ (*).

(*) Voici quelques considérations qui démontrent que le point d'ébullition 82°-83°, attribué à l'amine en C_5, $H_2C < \begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix} > CH - CH_2(NH)_2$, par MM. Freund et Gudeman, doit être erroné :

L'*acide méthyl-éthyl-acétique* $H_3C - \begin{matrix} H_2C \\ CH_2 \end{matrix} > CH - CO(OH)$ bout à 177°; son correspondant cyclique, l'*acide tétraméthylène carbonique* $H_2C < \begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix} > CH - CO(OH)$ bout à 195°, soit 18° plus haut, suite de l'élimination de H_2.

L'amine $H_3C - \begin{matrix} H_2C \\ CH_2 \end{matrix} > CH - CH_2(NH_2)$ est inconnue, mais, suivant toute analogie, elle doit bouillir vers 92°, à l'étage C_5, les dérivés de la forme $H_3C - \begin{matrix} H_2C \\ CH_2 \end{matrix} > CH - C -$, ayant un point d'ébullition de quelques degrés plus bas que ceux de la forme $\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} > CH - CH_2 - CH_2 -$ (1). Or l'*isoamyl-amine* $\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} > CH - CH_2 - CH_2(NH_2)$, composé bien connu, bout à 95°.

A ce compte, l'*amine tétraméthylénique* $H_2C < \begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix} > CH - CH_2(NH_2)$ doit bouillir vers 110° (92° + 18° = 110°). On arrive à la même con-

(1) $\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} > CH - CH_2 - CH_2(OH)$ Éb. 131°

$CH_3 - \begin{matrix} H_2C \\ H_2C \end{matrix} > CH - CH_2(OH)$ Éb. 128°

Je tends à croire qu'il y a erreur, d'impression peut-être, dans la notice de MM. Freund et Gudeman, d'autant plus que les deux nitriles qui ont servi à préparer les amines sont en concordance.

---

clusion à peu près, si l'on tient compte des relations de volatilité que l'on constate entre les alcools et les amines correspondantes :

Étage C_4.

$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} > CH - CH_2(OH)$	Éb. 108°	- 40°
$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} > CH - CH_2(NH_2)$	Éb. 68°	
$\begin{matrix} H_2C \\ \vert \\ H_2C \end{matrix} > CH - CH_2(OH)$	Éb. 126°	- 40°
$\begin{matrix} H_2C \\ \vert \\ H_2C \end{matrix} > CH - CH_2(NH_2)$	Éb. 86°	

On voit que la fermeture de la chaîne ne modifie pas les rapports de volatilité. A l'étage C_5, le rapport est un peu différent :

$\begin{matrix} H_2C \\ H_2C \end{matrix} > CH - CH_2 - CH_2(OH)$	Éb. 131°	- 36°
$\begin{matrix} H_2C \\ H_2C \end{matrix} > CH - CH_2 - CH_2(NH_2)$	Éb. 95°	

Cela étant, le *tétraméthylène-carbinol* bouillant à 142°-143°, son amine doit bouillir vers 106°-107° (142°-143° moins 36°).

TROISIÈME PARTIE.

ÉTUDE COMPARATIVE DES DÉRIVÉS $\begin{matrix} H_2C \\ | \\ H_2C \end{matrix} > CH - C -$

ET DES DÉRIVÉS $\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} > CH - C -$

L'étude comparative des dérivés renfermant le système $\begin{matrix} H_2C \\ | \\ H_2C \end{matrix} > CH - C -$ à cycle fermé, avec les dérivés correspondants renfermant le système $\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} > CH - C -$ à chaîne ouverte ramifiée, permet de déterminer la modification que produit dans les propriétés de la molécule totale, l'élimination d'une molécule d'hydrogène et par suite la fermeture de la chaîne carbonée.

Il s'agit des composés *isobutyliques* et *isobutyriques* d'une part, $\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} > CH -$, et des composés *éthyléno-éthyliques* et *éthyléno-acétiques* d'autre part, $\begin{matrix} H_2C \\ | \\ H_2C \end{matrix} > CH -$.

L'examen le plus superficiel démontre la différence notable qui existe entre ces deux ordres de composés. Il importe de la préciser dans les cas particuliers. C'est surtout au point de *vue physique* que cet examen comparatif sera fait.

I. — Densité à l'état liquide.

Ces densités ont été déterminées à 16° et par rapport à l'eau à la même température.

α. — *Dérivés monosubstitues.*

	Densité.	Différence.
$H_3C > CH - CH_2Cl$	0.8798	0.0849
$H_2C - H_2C > CH - CH_2Cl$	0.9647	
$H_3C > CH - CH_2Br$	1.2722	0.1148
$H_2C - H_2C > CH - CH_2Br$	1.3870	
$H_3C > CH - CH_2I$	1.6081	à 19°,5. 0.1169
$H_2C - H_2C > CH - CH_2I$	1.7250	
$H_3C > CH - CH_2(NH_2)$	0.7406	0.7800
$H_2C - H_2C > CH - CH_2(NH_2)$	0.8114	

	Densité.	Différence.
$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} > CH - CH_2(OH)$	0.8005	0.1119
$\begin{matrix} H_2C \\ \vert \\ H_2C \end{matrix} > CH - CH_2(OH)$	0.9122	
$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} > CH - CH_2 - (O) - CO - CH_3$	0.8921	0.0684
$\begin{matrix} H_2C \\ \vert \\ H_2C \end{matrix} > CH - CH_2 - (O) - CO - CH_3$	0.9605	

β. — *Dérivés trisubstitués.*

	Densité.	Différence.
$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} > CH - CN$	0.7766	0.1749
$\begin{matrix} H_2C \\ \vert \\ H_2C \end{matrix} > CH - CN$	0.9515	
$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} > CH - COOH$	0.9503	à 20°. 0.1376
$\begin{matrix} H_2C \\ \vert \\ H_2C \end{matrix} > CH - COOH$	1.0879	
$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} > CH - COCl$	1.0174	à 20°/4°. 0.1676
$\begin{matrix} H_2C \\ \vert \\ H_2C \end{matrix} > CH - COCl$	1.1850	

La simple inspection de ce tableau fait voir que l'élimination de $\frac{H}{H}$ des dérivés isobutyliques et isobutyriques, en ramassant le carbone sur lui-même, augmente notablement le poids spécifique des composés correspondants de la série éthyléno-éthylique et éthyléno-acétique, bien que le poids moléculaire diminue d'une quantité insignifiante. Et cette augmentation, sensible déjà dans les composés monosubstitués, l'est davantage dans les composés trisubstitués.

On remarque que dans les éthers haloïdes, les différences vont en augmentant du chlore à l'iode à mesure que s'élève le poids moléculaire.

γ. — *Dérivés mixtes : mono- et trisubstitués.*

	Densité.	Différence.
$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} > CH - CH_2 - O - CO - CH < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$	0.8752	0.0626
$\begin{matrix} H_2C \\ \vert \\ H_2C \end{matrix} > CH - CH_2 - O - CO - CH < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$	0.9378	
$\begin{matrix} H_3C \\ H_2C \end{matrix} > CH - CH_2 - O - CO - CH > \begin{matrix} CH_2 \\ \vert \\ CH_2 \end{matrix}$	0.9208	0.0764
$\begin{matrix} H_2C \\ \vert \\ H_2C \end{matrix} > CH - CH_2 - O - CO - CH > \begin{matrix} CH_2 \\ \vert \\ CH_2 \end{matrix}$	0.9972	

Il est étonnant que dans ce groupe de dérivés, les augmentations de densité entre termes correspondants soient d'un ordre aussi faible.

II. — Volume moléculaire.

Le volume moléculaire dont il est ici question est le volume moléculaire à 16°, représenté par le quotient que donne la division du poids moléculaire par la densité à l'état liquide à cette température.

α. — *Dérivés monosubstitués.*

	P. M.	Vol. mol.	Diff.
$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} > CH - CH_2Cl$	92.5	105.2	11.4
$\begin{matrix} H_2C \\ \vert \\ H_2C \end{matrix} > CH - CH_2Cl$	90.5	93.8	
$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} > CH - CH_2Br$	137.0	113.9	16.61
$\begin{matrix} H_2C \\ \vert \\ H_2C \end{matrix} > CH - CH_2Br$	135.0	97.29	
$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} > CH - CH_2I$	184	114.4	9
$\begin{matrix} H_2C \\ \vert \\ H_2C \end{matrix} > CH - CH_2I$	182	105.5	
$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} > CH - CH_2(NH_2)$	73	98.56	11.04
$\begin{matrix} H_2C \\ \vert \\ H_2C \end{matrix} > CH - CH_2(NH_2)$	71	87.52	

	P. M.	Vol. mol.	Diff.
$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} > CH\_CH_2(OH)$	74	92.45	15.52
$\begin{matrix} H_2C \\ \vert \\ H_2C \end{matrix} > CH - CH_2(OH)$	72	78.93	
$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} > CH - CH_2 - O - CO - CH < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$	144	164.5	13.0
$\begin{matrix} H_2C \\ \vert \\ H_2C \end{matrix} > CH - CH_2 - O - CO - CH < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$	142	151.5	
$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} > CH - CH_2 - O - CO - CH < \begin{matrix} CH_2 \\ \vert \\ CH_2 \end{matrix}$	142	154.2	13.8
$\begin{matrix} H_2C \\ \vert \\ H_2C \end{matrix} > CH - CH_2 - O - CO - CH < \begin{matrix} CH_2 \\ \vert \\ CH_2 \end{matrix}$	140	140.4	

β. — *Dérivés trisubstitués.*

	P. M.	Vol. mol.	Diff.
$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} > CH - CN$	69	88 84	18.42
$\begin{matrix} H_2C \\ \vert \\ H_2C \end{matrix} > CH - CN$	67	70.42	
$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} > CH - COOH$	88	92.60	13.55
$\begin{matrix} H_2C \\ \vert \\ H_2C \end{matrix} > CH - COOH$	86	79.05	

	P. M.	Vol. mol.	Diff.
$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} > CH - COCl$	106.5	104.8	16.64
$\begin{matrix} H_2C \\ \vert \\ H_2C \end{matrix} > CH - COCl$	104.5	88.16	

On voit ainsi que la transformation de la chaîne ramifiée ouverte en chaîne fermée s'accompagne d'une diminution notable dans le volume de la molécule, d'un véritable tassement des éléments constitutifs de celle-ci. On remarquera que cette condensation est plus considérable dans les dérivés trisubstitués que dans les dérivés monosubstitués.

III. — Volatilité.

α. — *Dérivés monosubstitués.*

		Différence.
$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} > CH - CH_2Cl$	Éb. 68°,5	17°,5
$\begin{matrix} H_2C \\ \vert \\ H_2C \end{matrix} > CH - CH_2Cl$	Éb. 85°-86°	
$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} > CH - CH_2Br$	Éb. 92°	18°
$\begin{matrix} H_2C \\ \vert \\ H_2C \end{matrix} > CH - CH_2Br$	Éb. 110°	

		Différence.
$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} > CH - CH_2I$	Éb. 117-118°	17°-18°
$\begin{matrix} H_2C \\ \vert \\ H_2C \end{matrix} > CH - CH_2I$	Éb. 135°	
$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} > CH - CH_2(NH_2)$	Éb. 67°	19°
$\begin{matrix} H_2C \\ \vert \\ H_2C \end{matrix} > CH - CH_2(NH_2)$	Éb. 86°	
$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} > CH - CH_2(OH)$	Éb. 108°	18°
$\begin{matrix} H_2C \\ \vert \\ H_2C \end{matrix} > CH - CH_2(OH)$	Éb. 126°	
$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} > CH - CH_2(C_2H_3O_2)$	Éb. 116°	18°
$\begin{matrix} H_2C \\ \vert \\ H_2C \end{matrix} > CH - CH_2(C_2H_3O_2)$	Éb. 134°	
$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} > CH - CH_2 - (O) - CO - CH < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$	Éb. 146°	18°
$\begin{matrix} H_2C \\ \vert \\ H_2C \end{matrix} > CH - CH_2 - (O) - CO - CH < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$	Éb. 164°	
$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} > CH - CH_2 - (O) - CO - CH < \begin{matrix} CH_2 \\ \vert \\ CH_2 \end{matrix}$	Éb. 173-174°	17°-18°
$\begin{matrix} H_2C \\ \vert \\ H_2C \end{matrix} > CH - CH_2 - (O) - CO - CH < \begin{matrix} CH_2 \\ \vert \\ CH_2 \end{matrix}$	Éb. 191°	

β. — *Dérivés trisubstitués.*

			Différence.
$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} > CH - CN$	Éb. 108°		
			27°
$\begin{matrix} H_2C \\ \vert \\ H_2C \end{matrix} > CH - CN$	Éb. 135°		
$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} > CH - COOH$	Éb. 155°		
			27°
$\begin{matrix} H_2C \\ H_2C \end{matrix} > CH - COOH$	Éb. 182°		
$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} > CH - CO(OC_2H_5)$	Éb. 110°		
			24°
$\begin{matrix} H_2C \\ \vert \\ H_2C \end{matrix} > CH - CO(OC_2H_5)$	Éb. 134° Perkin.		
$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} > CH - COCl$	Éb. 92°		
			27°
$\begin{matrix} H_2C \\ \vert \\ H_2C \end{matrix} > CH - COCl$	Éb. 119°		
$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} > CH - CH_2 - (O) - CO - CH < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$	Éb. 146°		
			27°-28°
$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} > CH - CH_2 - (O) - CO - CH < \begin{matrix} CH_2 \\ \vert \\ CH_2 \end{matrix}$	Éb. 173°-174°		

Ces relations prennent ici une forme très précise. Je les résumerai dans les propositions suivantes :

1° La transformation de la chaîne ramifiée ouverte en chaîne fermée, du système $\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} > CH -$ en $\begin{matrix} H_2C \\ | \\ H_2C \end{matrix} > CH -$, a pour conséquence une élévation notable dans le point d'ébullition.

2° L'importance de cette élévation est en rapport avec le degré de substitution qu'a subi le chaînon $- CH_3$, commun aux dérivés à chaîne ouverte et aux dérivés à chaîne fermée :

a) Elle est de 18° à 20° environ pour les dérivés *monosubstitués* $- CH_2X$;

b) Et de 27° à 28° pour les dérivés *trisubstitués* $- C\equiv$.

Quelques composés démontrent d'une manière intéressante l'exactitude de cette relation, à savoir :

1° Les deux éthers isomères, isobutyrate éthyléno-éthylique et éthyléno-acétate isobutylique par rapport à l'isobutyrate d'isobutyle.

$$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} > CH - CH_2 - (O) - CO - CH < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \qquad \text{Éb. } 146^\circ$$

$$\begin{matrix} H_2C \\ | \\ H_2C \end{matrix} > CH - CH_2 - (O) - CO - CH < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \qquad 27^\circ \quad \text{Éb. } 164^\circ \qquad 18^\circ$$

$$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} > CH - CH_2 - (O) - CO - CH < \begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} \qquad \text{Éb. } 173^\circ$$

2° L'éthyléno-acétate éthyléno-éthylique par rapport à l'isobutyrate d'isobutyle.

$$\left.\begin{array}{l} \begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} > CH - CH_2 - (O) - CO - CH < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \quad \text{Éb. } 146^\circ \\ \\ \begin{matrix} H_2C \\ | \\ H_2C \end{matrix} > CH - CH_2 - (O) - CO - CH < \begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} \quad \text{Éb. } 191^\circ \end{array}\right\} 45^\circ$$

Existent ici à la fois les deux systèmes *mono-* et *trisubstitué;* or 45 est égal à 17° + 28°.

3° L'éthyléno-acétate d'isobutyle par rapport à l'éthyléno-acétate éthyléno-éthylique.

$$\left.\begin{array}{l} \begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} > CH - CH_2 - (O) - CO - CH < \begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix} \quad \text{Éb. } 173^\circ \\ \\ \begin{matrix} H_2C \\ | \\ H_2C \end{matrix} > CH - CH_2 - (O) - CO - CH < \begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} \quad \text{Éb. } 191^\circ \end{array}\right\} 18^\circ$$

Il n'est pas inutile de rassembler en un tout unique l'ensemble de ces quatre oxy-éthers, afin d'apercevoir la gradation ascendante des points d'ébullition, en rapport avec la modification progressive de la chaîne carbonée.

$$\left.\begin{array}{l} \left.\begin{array}{l} \begin{matrix} C \\ C \end{matrix} > CH - CH_2 - (O) - CO - CH < \begin{matrix} C \\ C \end{matrix} \quad \text{Éb } 146^\circ \\ \\ \begin{matrix} C \\ | \\ C \end{matrix} > CH - CH_2 - (O) - CO - CH < \begin{matrix} C \\ C \end{matrix} \quad \text{Éb. } 164^\circ \end{array}\right\} 18^\circ \\ \\ \left.\begin{array}{l} \begin{matrix} C \\ C \end{matrix} > CH - CH_2 - (O) - CO - CH < \begin{matrix} C \\ | \\ C \end{matrix} \quad \text{Éb. } 173^\circ\text{-}174^\circ \\ \\ \begin{matrix} C \\ | \\ C \end{matrix} > CH - CH_2 - (O) - CO - CH < \begin{matrix} C \\ | \\ C \end{matrix} \quad \text{Éb. } 191^\circ \end{array}\right\} 17^\circ\text{-}18^\circ \end{array}\right\} \begin{array}{l} 26^\circ\text{-}27^\circ \\ \\ 27^\circ \end{array} \Bigg\} \begin{array}{c} 45^\circ \\ (27+18) \end{array}$$

IV. — Fusibilité.

		Différence.
$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} > CH - CN$	Fus. – 75°	+ 48°
$\begin{matrix} H_2C \\ \vert \\ H_2C \end{matrix} > CH - CN$	Fus. – 27°	
$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} > CH - COOH$	Fus. – 79°	+ 97°
$\begin{matrix} H_2C \\ \vert \\ H_2C \end{matrix} > CH - COOH$	Fus. + 18°-19°	
$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} > CH - CO(NH_2)$	Fus. 128°-129°	– 8°
$\begin{matrix} H_2C \\ \vert \\ H_2C \end{matrix} > CH - CO(NH_2)$	Fus. 120°	
$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} > CH - CH_2[CS - NH(C_6H_5)]$	Fus. 85°	+ 2°
$\begin{matrix} H_2C \\ \vert \\ H_2C \end{matrix} > CH - CH_2[CS - NH(C_6H_5)]$	Fus. 87°	
$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} > CH - CH_2(OH)$	à – 85°, encore très mobile.	
$\begin{matrix} H_2C \\ H_2C \end{matrix} > CH - CH_2(OH)$	à – 85°, sirupeux.	

On voit par là que la transformation de la ramure des composés isobutyriques en cycle fermé tricarboné diminue en général la fusibilité.

C'est à l'invitation de M. le Professeur Louis Henry que ce travail a été entrepris, et c'est au laboratoire de l'Université de Louvain, soumis à son habile direction, que toutes mes recherches ont été faites.

Qu'il me soit permis d'offrir à ce vénéré Maître l'expression de ma vive gratitude pour les précieux conseils qu'il a bien voulu me donner si généreusement et pour l'intérêt continu qu'il n'a cessé de me témoigner durant le cours de mes études.

Je remercie aussi M. le Professeur Paul Henry de la bienveillance efficace qu'il m'a témoignée pendant toute la durée de mes recherches.

Louvain, octobre 1901.

Sur quelques sulfamides et sulfanilides de la série aliphatique ; par M. Duguet, docteur en sciences.

Les sulfamides de la série aliphatique de la formule $C^nH^{2n+1}SO^2NH^2$ sont encore peu connues ; il en est de même de leurs anilides, c'est-à-dire des produits de condensation des chlorures des acides sulfoniques avec l'aniline.

Jusqu'à présent, les deux premiers termes de la série ont seuls été préparés, et encore les renseignements concernant leurs propriétés sont-ils assez incomplets.

IV. — Fusibilité.

		Différence.
$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} > CH - CN$	Fus. – 75°	+ 48°
$\begin{matrix} H_2C \\ \vert \\ H_2C \end{matrix} > CH - CN$	Fus. – 27°	
$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} > CH - COOH$	Fus. – 79°	+ 97°
$\begin{matrix} H_2C \\ \vert \\ H_2C \end{matrix} > CH - COOH$	Fus. + 18°-19°	
$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} > CH - CO(NH_2)$	Fus. 128°-129°	– 8°
$\begin{matrix} H_2C \\ \vert \\ H_2C \end{matrix} > CH - CO(NH_2)$	Fus. 120°	
$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} > CH - CH_2[CS - NH(C_6H_5)]$	Fus. 85°	+ 2°
$\begin{matrix} H_2C \\ \vert \\ H_2C \end{matrix} > CH - CH_2[CS - NH(C_6H_5)]$	Fus. 87°	
$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} > CH - CH_2(OH)$	à – 85°, encor[illegible]bile.	
$\begin{matrix} H_2C \\ H_2C \end{matrix} > CH - CH_2(OH)$	à – 85°, siru[illegible]	

n de la ramure des
tricarboné dimi-

ur Louis Henry
laboratoire de
bile direction,

énéré Maître
les précieux
énéreusement
e témoigner

Henry de la
ndant toute

901.

alipha-

rmule
st de
con-
'ani-

érie
on-

Ayant été amené à préparer quelques termes nouveaux de ce groupe de corps, j'ai constaté des écarts assez prononcés dans les points de fusion de ces matières. Bien qu'un fait de ce genre soit loin d'être nouveau, la façon accentuée et nette avec laquelle il se montre chez les sulfamides de la série aliphatique m'a engagé à reprendre l'étude de ces substances et à essayer d'en compléter quelque peu la série.

J'ai pu constater, ainsi qu'on le verra plus loin, que si les substances nouvelles ne permettent pas, jusqu'à présent, d'établir une règle simple relative à la variation de ces points de fusion, elles montrent cependant quelques particularités intéressantes.

Aussi, comptant poursuivre cette étude, qui peut durer longtemps, je me permets de faire connaître dès aujourd'hui les premiers résultats obtenus, afin de prendre date.

J'ai préparé d'abord les termes déjà connus de la série, afin d'en prendre exactement le point de fusion.

Ensuite j'ai préparé trois nouvelles sulfamides : la *propylsulfamide normale*, l'*isobutylsulfamide* et l'*isoamylsulfamide*, ainsi que les *anilides* correspondantes, c'est-à-dire les produits de condensation de chlorures d'acides sulfoniques avec l'aniline.

Pour arriver à ces substances, j'ai fait réagir les chlorures des acides sulfoniques correspondants sur l'ammoniaque et sur l'aniline.

Les acides sulfoniques nécessaires à la préparation des chlorures ont été obtenus le plus souvent par l'oxydation du thiol par l'acide nitrique.

Cependant, l'acide méthylsulfonique a été obtenu par l'oxydation du bisulfure $(CH^3)^2S^2$ afin d'éviter l'emploi

du *méthylthiol*, si désagréable à manier par suite de sa volatilité et de son odeur repoussante.

Le composé éthylique a été préparé d'après la méthode de Mayer (*), qui consiste à faire réagir l'éthylsulfate sodique sur le sulfite sodique sous pression et en le chauffant au bain d'air entre 110° et 120°.

La première sulfamide de la série, la méthylsulfamide, répondant à la formule $CH^3SO^2NH^2$, et son anilide, la méthylsulfanilide $CH^3SO^2NHC^6H^5$, ont été préparées par Gowan (**), mais cet auteur ne donne aucun renseignement sur leurs points de fusion.

J'ai constaté que la première de ces substances fond à 90° et la seconde à 99°.

Ensuite, j'ai vérifié l'exactitude de la donnée de James (***) sur le point de fusion de l'éthylsulfamide; ce corps fond bien à 58° comme il est dit dans ce travail.

Son anilide ($C^2H^5SO^2NHC^6H^5$), après purification complète par cristallisations répétées dans un mélange d'eau et d'alcool, fond à 58°.

Cette substance vient d'être préparée par Autenrieth et Rudolph (†), qui lui assignent 55° comme point de fusion.

On remarque que l'éthylsulfanilide présente le phénomène de surfusion à un très haut degré. Cette propriété est d'ailleurs commune à toutes les sulfamides de cette série, et elle persiste aussi chez les anilides correspondantes.

(*) *Berichte der deutschen Chem. Gesellschaft*, Bd XXIII, S. 909.

(**) *Journal für praktische Chemie* (2), Bd XXX, S. 280, et Bd XXIX, S. 280.

(***) *Journal für praktische Chemie* (2), Bd XXVI, S. 384.

(†) *Berichte*, Bd XXXIV, S. 3481, 1901.

Chlorure propylsulfonique $CH^3CH^2CH^2SO^2Cl$.

L'acide orthopropylsulfonique obtenu par l'oxydation du thiol a été converti en sulfonate potassique et celui-ci en chlorure d'acide par l'action du pentachlorure de phosphore.

La réaction marche normalement et le produit de la réaction, lavé et desséché, a été soumis à la distillation; à la pression ordinaire, il distille vers 180°, mais en se décomposant en grande partie; sous pression réduite, il distille sans décomposition. Sous une pression de 15 millimètres, son point d'ébullition est à 80°-80°,5.

Un dosage du chlore a suffi pour identifier la matière :

Poids de matière employée : 0gr,509.
Poids de AgCl obtenu : 0gr,5287; soit en Cl : 0gr,1307.

Calculé.	Trouvé.
Cl = 24.96 °/.	25.34 °/.

La différence 0.38, peut-être un peu forte relativement à la teneur théorique, s'explique par ce que ce chlorure possède la propriété de dissoudre très facilement du HCl, qu'il est presque impossible de lui enlever totalement.

La densité de ce chlorure, déterminée aux températures de 0°, 15° et 30°, rapportées à celle de l'eau à 4°, sont les suivantes :

$$D\,{}^{0}/_{4} = 1.2996$$
$$D\,{}^{15}/_{4} = 1.2826$$
$$D\,{}^{30}/_{4} = 1.2671$$

Ce chlorure est un liquide mobile, possédant une odeur très piquante; il bout entre 77°,3 et 78° sous 13 millimètres de pression. Il brunit fortement à la lumière et se décompose; il ne réagit pas avec l'eau à froid, mais bien à chaud.

Propylsulfamide $CH^3CH^2CH^2SO^2NH^2$.

Le chlorure propylsulfonique, comme tous les chlorures d'acide, traité par l'ammoniaque, devait fournir l'amide correspondante, d'après la réaction

$$C^3H^7SO^2Cl + 2NH^3 = C^3H^7SO^2NH^2 + NH^4Cl.$$

Le mode opératoire général pour la préparation de toutes ces sulfamides a consisté à faire passer un courant de gaz ammoniac parfaitement sec dans une solution pas trop concentrée du chlorure dans l'éther anhydre; la réaction donne lieu à un léger dégagement de chaleur, le chlorure ammonique insoluble dans l'éther se précipite, tandis que l'amide passe en solution. Après séparation du chlorure ammonique par filtration et évaporation de l'éther, on obtient un liquide épais, jaunâtre, qui se prend en une masse cristalline si on le soumet à un froid suffisant.

Cette substance, dissoute dans l'éther anhydre, cristallise très facilement sous forme de longs prismes à croisements multiples. Elle fond à 52°.

L'analyse de cette substance nous a donné les résultats

suivants, qui nous permettent de conclure à la formule $C^3H^7SO^2NH^2$:

$0^{gr},3111$ de substance ont donné $0^{gr},3342$ de CO^2 et $0^{gr},2085$ d'eau.

	Calculé pour $C^3H^7SO^2NH^2$.	Trouvé.
Carbone. . . .	29.23 °/₀	29.29 °/₀
Hydrogène . . .	7.32	7.42

Cette amide, comme toutes celles de la série, est très soluble dans l'eau et l'alcool, moins dans l'éther, d'où elle cristallise bien; elle est soluble également dans le benzol à chaud, elle cristallise alors en feuillets.

L'hydrolyse que l'eau exerce sur les amides en général n'a lieu ici qu'après une ébullition prolongée de plusieurs heures; mais en présence d'un acide ou d'un alcali, elle se fait naturellement, même à froid.

Cette substance est donc relativement stable.

Propylsulfanilide $C^3H^7SO^2NH.C^6H^5$.

Cette substance a été obtenue par l'action du $C^3H^7SO^2Cl$ sur l'aniline.

$$C^3H^7SO^2Cl + 2C^6H^5NH^2 = C^3H^7SO^2NHC^6H^5 + C^6H^5NH^2HCl.$$

On opère de la façon suivante :

On laisse couler goutte à goutte, dans le chlorure d'acide, un peu plus que la quantité théoriquement nécessaire d'aniline bien pure; la réaction, qui se fait

avec dégagement de chaleur assez considérable, est achevée au bain-marie. Le produit de la réaction, dissous dans le moins possible d'alcool, est ensuite versé dans une grande quantité d'eau; l'anilide se précipite à l'état d'huile épaisse. Cette huile, soumise pendant longtemps à un froid très intense, finit par se prendre en cristaux qui se liquéfient dès qu'on les retire du mélange réfrigérant; cette substance est donc liquide à la température ordinaire.

Toutes mes tentatives de purification par cristallisation ont échoué par suite de la grande fusibilité de cette substance.

Je l'ai purifiée, autant que possible, par des lavages à l'eau acidulée de HCl, pour enlever totalement le chlorhydrate d'aniline et l'aniline qui auraient pu rester emprisonnés dans la masse.

L'analyse de cette matière a donné les résultats suivants :

$0^{gr},3713$ de substance ont donné $0^{gr},7449$ de CO^2 et $0^{gr},2233$ d'eau.

	Calculé pour $C^9H^{13}SO^2N$.	Trouvé.
Carbone. . . .	54.23 °/.	54.7 °/.
Hydrogène . . .	6.54	6.67

La quantité un peu trop forte obtenue pour le carbone peut s'expliquer par cette circonstance que nous n'avons pu purifier rigoureusement cette substance.

Elle est soluble dans l'alcool et l'éther, insoluble dans l'eau; elle fond à — 10°.

Les composés *isobutyliques* et *isoamyliques* ont été obtenus par des réactions analogues à celles que nous venons de décrire pour les composés propyliques.

Les chlorures d'acides de ces composés ont déjà été préparés; seulement il reste une lacune à combler relativement à leur point d'ébullition.

Le chlorure *isobutylsulfonique* $C^4H^9SO^2Cl$, obtenu par Pauly (*), est cité comme bouillant en se décomposant à 189°-191° sous la pression ordinaire. Sous pression réduite, j'ai trouvé qu'il distille entre 79°,5 et 80° (sous 13 millimètres de pression), sans décomposition.

On ne possédait d'autre part aucune donnée sur le point d'ébullition du chlorure *isoamylsulfonique* (**).

D'après mes déterminations, son point d'ébullition sous la pression de 15 millimètres de mercure est compris entre 97°,5 et 98°.

On n'est pas mieux renseigné non plus sur les propriétés des sulfonates potassiques correspondants.

J'ai constaté que ces sels sont beaucoup plus solubles dans l'alcool bouillant que les sels correspondants des trois premiers sulfonates de la série; cette grande solubilité permet de les purifier par cristallisation dans ce dissolvant.

Ces sels sont très stables et peuvent être chauffés jusque 140° sans être décomposés.

Le premier, l'isobutylsulfonate ammonique, se présente sous forme d'une masse cristalline déliquescente, très soluble dans l'eau et l'alcool, mais à peu près complète-

---

(*) *Berichte*, Bd X, S. 942.

(**) ENGELHARDT, *Journal für praktische Chemie*, S. 505, 1864.

ment insoluble dans l'éther anhydre; c'est le cas pour tous ces sulfonates; ils se précipitent très facilement à l'état cristallin, quand on ajoute de l'éther à leur solution alcoolique.

L'isobutylsulfonate ammonique cristallise avec de l'eau qu'il perd à 100°; il commence à fondre en se décomposant entre 190° et 200°.

Isobutylsulfamide $C^4H^9SO^2NH^2$.

Cette sulfamide, obtenue comme la précédente, est un liquide épais, incolore; celui-ci devient une masse cristalline dans un mélange réfrigérant.

Cette substance est légèrement déliquescente; elle fond à 14°-16°. Elle est soluble dans l'alcool et l'éther.

L'analyse élémentaire a donné :

0gr,3765 de substance ont produit 0gr,4806 de CO^2 et 0gr,2753 d'eau.

	Calculé pour $C^4H^{11}SO^2N$.	Trouvé.
Carbone. . . .	35 °/.	34.8 °/.
Hydrogène . . .	8.04	8.1

C'est donc bien la sulfamide cherchée.

L'anilide correspondante à cette amide, c'est-à-dire l'*isobutylsulfanilide* $C^4H^9SO^2NHC^6H^5$, obtenue comme il a été dit pour le terme précédent, se présente sous forme d'une huile épaisse, cristallisant par refroidissement.

Cette substance est extrêmement soluble dans l'alcool, l'éther, le benzol, le chloroforme; aussi est-il plus com-

mode de la purifier en la faisant cristalliser de sa solution dans l'eau bouillante, bien qu'elle y soit très peu soluble; elle s'en sépare alors sous forme de longues et fines aiguilles blanches. Ces cristaux fondent à 38°-38°,5.

L'analyse de cette matière a donné :

0gr,2506 de substance ont fourni 0gr,5178 de CO^2 et 0gr,1632 d'eau.

	Calculé pour $C^{10}H^{15}SO^2N$.	Trouvé.
Carbone	56.3 °/.	56.34 °/.
Hydrogène . . .	7.05	7.22

Isoamylsulfamide $C^5H^{11}SO^2NH^2$.

De même que dans la préparation de l'amide précédente, l'action de l'ammoniaque sur le chlorure isoamylsulfonique a conduit à la formation d'un liquide incolore, sirupeux, qui, introduit dans un mélange réfrigérant, se prenait en une masse cristalline.

Cette substance est moins déliquescente que la précédente; son point de fusion est de + 3°.

Soumis à l'analyse, ce produit a fourni les résultats suivants :

0gr,3138 de substance ont donné 0gr,4577 de CO^2 et 0gr,2476 d'eau.

	Calculé pour $C^5H^{13}SO^2N$.	Trouvé.
Carbone	39.69 °/.	39.77 °/.
Hydrogène . . .	8.62	8.76

De la comparaison de ces chiffres, il ressort que l'on a bien affaire à l'isoamylsulfamide.

Cette substance est très soluble dans l'alcool et l'éther, moins dans l'eau.

Son anilide, l'*isoamylsulfanilide* répondant à la formule $C^5H^{11}SO^2NHC^6H^5$, a été obtenue suivant le même mode de préparation que la précédente.

Ses propriétés sont analogues à celles de l'isobutylsulfanilide; elle a été purifiée également par cristallisation, par refroidissement d'une solution aqueuse de ce corps. Elle fond à 42°.

L'analyse du produit cristallisé a donné :

0gr,2832 de substance ont fourni 0gr,6037 de CO^2 et 0gr,1953 d'eau.

	Calculé pour $C^{11}H^{17}SO^2N$.	
Carbone	58.11 °/.	58.13 °/.
Hydrogène . . .	7.5	7.66

On a donc bien affaire à la substance cherchée.

Il est à remarquer que la présence du soufre et de l'azote a été décelée qualitativement dans chacune de ces substances.

Conclusions.

Il a déjà été dit, au début de cette note, que les grands écarts des points de fusion des substances qui font l'objet de ce travail donnent un intérêt à leur mise au jour.

Les tableaux suivants donnent la récapitulation des résultats obtenus :

Normaux.	Méthylsulfamide . .	90°	Méthylsulfanilide . .	99°
	Éthylsulfamide . . .	58°	Éthylsulfanilide. . .	58°
	Propylsulfamide . .	52°	Propylsulfanilide .	— 10°
Iso.	Isobutylsulfamide	14°-16°	Isobutylsulfanilide. .	38°
	Isoamylsulfamide . .	3°	Isoamylsulfanilide . .	42°

Le premier tableau montre d'abord que chez les sulfamides, le point de fusion va en diminuant du premier terme au dernier.

Remarquons toutefois qu'en général les points de fusion des composés *iso* ne peuvent être directement comparés à ceux des composés normaux, ces derniers fondant généralement à une température plus élevée que les premiers.

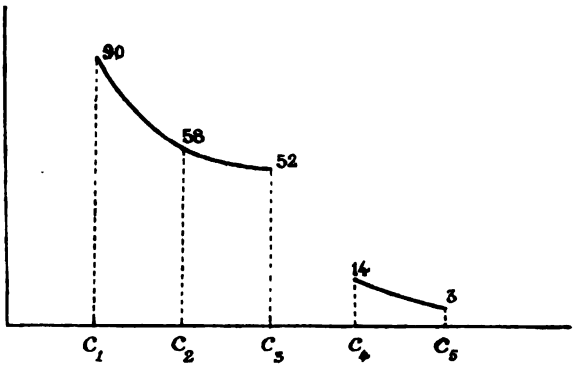


FIG. 1.

Si l'on représente graphiquement cette variation du point de fusion chez ces sulfamides, en prenant pour abscisses le nombre d'atomes de carbone contenus dans la molécule et pour ordonnées le point de fusion corres-

pondant, on obtient deux portions de courbes distinctes représentées dans la figure 1.

D'après cette figure, on est en droit de se demander si la courbe continuera à descendre pour les termes suivants de la série. Il est plus que probable que non, car en examinant les courbes de fusibilité chez les sulfanilides correspondantes (fig. 2), on remarque que l'abaissement rapide des points de fusion des premier termes est suivi, à partir du troisième, d'un relèvement considérable. Il est à supposer que pour les composés normaux suivants, ce relèvement doit aussi avoir lieu; la courbe obtenue serait alors située au-dessus de celle des composés *iso*.

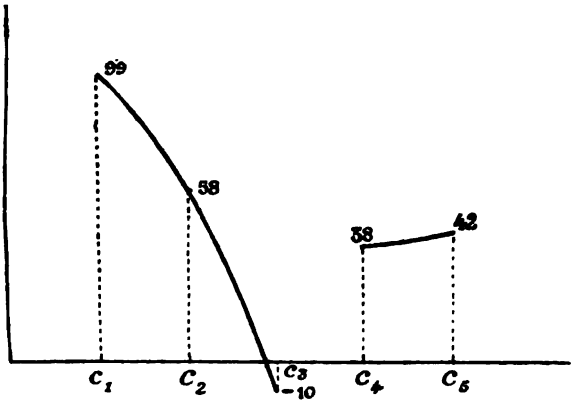


Fig. 2.

Par analogie, on peut supposer que le même fait se présente chez les sulfamides, seulement qu'ici le relèvement se produit plus loin, puisque la courbe qui représente les points de fusion des composés *iso* continue à descendre. La préparation des termes suivants de la série serait donc intéressante à ce point de vue.

Traduisant graphiquement cette supposition, on aurait

la figure 3, en admettant, par hypothèse, que le relèvement de la courbe se produise à partir du cinquième terme.

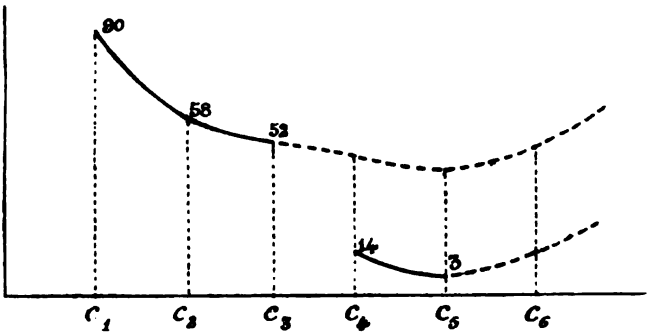


FIG. 3.

D'ailleurs, ce fait de l'abaissement du point de fusion jusqu'à un certain terme à partir duquel la courbe remonte, se présente dans certaines séries de corps carbonés. Ainsi les sulfamides de la série cyclique montrent aussi un légère tendance à l'abaissement du point de fusion, lequel tendrait à se relever à partir du quatrième terme; mais l'analogie est beaucoup plus évidente chez certains composés de la série aliphatique, par exemple chez les thiolates de mercure et surtout chez les sulfones.

Le tableau suivant le démontre suffisamment :

Thiolates.			*Sulfones.*		
$(CH^3S)^2Hg$	fond à.	175°	Normaux. $(CH^3)^2SO^2$	fond à.	109°
$(C^2H^5S)^2Hg$	»	76°-77°	$(C^2H^5)^2SO^2$	»	70°
$(C^3H^7S)^2Hg$	»	68°	$(C^3H^7)^2SO^2$	»	29°-30°
			$(C^4H^9)^2SO^2$	»	45°,5
			Iso. $(C^4H^9)^2SO^2$	»	17°
			$(C^5H^{11})^2SO^2$	»	31°

Il ressort de tout ceci que les écarts des points de fusion des substances étudiées, loin de constituer des anomalies, sembleraient au contraire montrer, une fois de plus, que dans beaucoup de séries de composés aliphatiques, le point de fusion ne suit pas toujours, du premier terme au dernier, l'augmentation de la grandeur moléculaire, mais qu'il s'abaisse d'abord jusqu'à un certain niveau, à partir duquel il se relève pour augmenter seulement alors avec le poids moléculaire.

D'ailleurs, on sait que les études qui ont été faites jusqu'à présent sur cette question sont encore fort incomplètes; elles n'ont pas permis de formuler de loi générale, car, à côté de certaines séries où semble se manifester une certaine régularité, il s'en trouve d'autres où il existe une confusion complète.

Il n'est pas impossible que les écarts si considérables, observés dans certaines séries homologues, soient causés par des degrés de polymérisation différents.

Par exemple chez les sulfamides reprises dans ce travail, un terme quelconque de la série pourrait présenter deux ou plusieurs points de fusion différents, suivant l'état particulier d'agrégation de la substance.

Il semble qu'il en soit ainsi pour l'isopropylsulfamide, qui a deux points de fusion, l'un à 19° et l'autre à 60°. Toutefois, par suite de résultats encore incomplets, nous devons réserver notre conclusion définitive.

Il est à espérer néanmoins que les résultats que fournira la continuation de ce travail jetteront quelque lumière sur cette question, encore si obscure aujourd'hui.

En terminant cette note, qu'il me soit permis d'exprimer ici toute ma reconnaissance à M. le professeur

Spring pour la bienveillante attention avec laquelle il a suivi mes recherches et pour les excellents conseils qu'il a bien voulu me donner.

Décembre 1901.

Université de Liége,
Institut de chimie générale.

—

Nouvelle contribution à l'étude du sulfate uranique et du sulfate uraneux; par M. Oechsner de Coninck, professeur à l'Université de Montpellier (1).

I.

J'ai continué l'étude du sulfate uranique, en déterminant sa solubilité dans différents milieux neutres et acides.

Alcool à 85° : A + 16°,7, 1 partie du sel se dissout dans 37.9 parties d'alcool ; à + 15°,8, 1 partie du sel se dissout dans 38.6 parties du même véhicule.

Acide chlorhydrique blanc concentré ordinaire : A + 12°,8, 1 partie du sel se dissout dans 3.4 parties d'acide ; à + 13°,6, 1 partie du sel se dissout dans 3.25 parties d'acide.

Acide bromhydrique pur (d. = 1.21) : A + 12°,9, 1 partie du sel se dissout dans 5.9 parties d'acide; à + 11°,2, 1 partie du sel se dissout dans 6.1 parties du même acide.

---

(1) Recherches effectuées à l'Institut de chimie de la Faculté des sciences.

Acide azotique blanc concentré ordinaire : A + 12°,3, 1 partie du sel se dissout dans 10.8 parties d'acide; à + 10°,8, 1 partie du sel se dissout dans 11.2 parties du même acide.

Acide sulfurique (d.= 1.138) : A + 12°,7, 1 partie du sel se dissout dans 4.3 parties d'acide; à + 14°, 1 partie du sel se dissout dans 4.1 parties du même acide. J'ajoute que le sel est beaucoup moins soluble dans l'acide sulfurique très concentré; par suite de la formation de sels acides, la détermination de la solubilité ne donne que des résultats douteux.

Eau régale (à volumes égaux d'acides chlorhydrique et azotique concentrés) : A + 15°,4, 1 partie du sel se dissout dans 5.6 parties d'eau régale; à + 16°,4, 1 partie du sel se dissout dans 5.47 parties du même mélange.

Acide sélénique (d. = 1.4): A + 15°,3, 1 partie du sel se dissout dans 3.7 parties du même acide.

Acide formique très concentré: Le sulfate uranique y est à peine soluble.

Acide acétique glacial : Même résultat que pour l'acide précédent.

Cette différence, au point de vue de la solubilité, entre les acides minéraux et les acides organiques mérite d'être notée.

II.

J'ai déterminé la solubilité dans l'eau du sulfate uraneux, en ayant soin de faire les expériences à une température relativement peu élevée. De cette manière, j'ai réussi à éviter l'action décomposante *immédiate* de l'eau,

sur laquelle j'ai attiré l'attention de l'Académie royale des sciences, dans sa séance du mois d'août 1901.

Le sulfate uraneux, étant légèrement déliquescent, a d'abord été pulvérisé, puis placé dans une atmosphère bien sèche pendant trois jours; alors j'ai mesuré la solubilité, en prenant la précaution d'ajouter l'eau *peu à peu et lentement*. Les expériences ont été faites à des températures inférieures à la température ordinaire.

A + 13°, 1 partie du sel se dissout dans 4.23 parties d'eau distillée; à + 11°,3, 1 partie du sel se dissout dans 4.3 parties du même véhicule; à + 9°,1, 1 partie du sel se dissout dans 4.4 parties d'eau pure.

Les liqueurs provenant de ces trois expériences ont été placées à l'obscurité, dans une salle de mon service, où la température reste sensiblement constante. Or, la solution à + 13° a laissé déposer une petite quantité de sel basique au bout de vingt-quatre heures; la solution à + 11°,3 a laissé déposer une faible proportion de sel basique au bout de trente heures environ; la solution à + 9°,1 a donné un résultat semblable au bout de trente-huit heures.

On voit, d'après cela, combien ces déterminations sont délicates; on arrive aussi à cette conclusion, que la formation du sel basique paraît être fonction de la température. J'ai déterminé les solubilités du sulfate uraneux dans quelques autres milieux. J'ai employé les acides étendus, à cause de la solubilité extrêmement faible du sulfate uraneux dans les acides concentrés.

Acide chlorhydrique (étendu de 4 volumes d'eau) : A + 9°,7, 1 partie du sel se dissout dans 5.74 parties de l'acide; à 9°,2, 1 partie du sel se dissout dans 5.8 parties du même solvant.

Acide azotique blanc (étendu de 4 volumes d'eau) : A + 11°,2, 1 partie du sel se dissout dans 5.4 parties d'acide; à + 10°,3, 1 partie du sel se dissout dans 5.55 parties du même acide.

Acide sélénique (l'acide liquide de d. = 1.40 est étendu de 4 volumes d'eau) : A + 10°,7, 1 partie du sel se dissout dans 4.66 parties d'acide; à + 11°,4, 1 partie du sel se dissout dans 4.57 parties du même acide.

Alcool à 94° (étendu de 4 volumes d'eau distillée) : A + 10°,4, 1 partie du sel se dissout dans 8 parties de l'alcool; à + 9°,6, 1 partie du sel se dissout dans 8.2 parties du même alcool.

Je continue ces recherches.

OUVRAGES PRÉSENTÉS.

Bambeke (*Charles Van*). A propos d'un tableau ornant le local de réunion de la Société de médecine de Gand. Gand, 1901; in-8° (16 p. et 1 pl.).

Doudou (*Ernest*). Un « logement de voyageurs » à Ben-Ahin lez-Huy. Liége, 1901; extr. in-8° (5 p.).

Lagrange (*Eug.*). La Commission sismologique internationale et les travaux sismologiques en Belgique. Bruxelles, 1901; extr. in-8° (33 p.).

De Pauw (*Louis*) et *Hublard* (*Émile*). Compte rendu des fouilles pratiquées au Caillou-qui-bique à Angre (Hainaut). Stations paléolithiques. — Silex taillés et poteries. —

Foyers. — Enceinte fortifiée. — Vestiges belgo-romains. Bruxelles, 1901; extr. in-8° (16 p. et 1 pl.).

Christophe (*Paul*). Le béton armé et ses applications. Bruxelles, 1899; in-8° (306 p. et 18 pl.).

Van der Stricht. Une anomalie intéressante de formation de corps jaune. Gand, 1901; extr. in-8° (12 p.).

— La rupture du follicule ovarique et l'histogenèse du corps jaune. Lyon, 1901; extr. in-8° (9 p.).

— L'atrésie ovulaire et l'atrésie folliculaire du follicule de de Graaf, dans l'ovaire des chauves-souris. Bonn, 1901; extr. in-8° (14 p.).

— Première démonstration concernant la formation du corps jaune vrai. Bonn, 1901; extr. in-8° (3 p.).

— La ponte ovarique et l'histogenèse du corps jaune. Bruxelles, 1901; extr. in-8° (21 p. et 1 pl.).

Bruxelles. *Ministère de l'Agriculture*. Rapports des Commissions médicales provinciales sur leurs travaux pendant l'année 1900.

—

Allemagne et Autriche-Hongrie.

Gegenbaur (*Ch.*). Vergleichende Anatomie der Wirbelthiere mit Berücksichtigung der Wirbellosen, Band II. Leipzig, 1901; extr. in-8° (VIII-696 p. et 355 fig.).

Kalecsinsky (*Alexander von*). Ueber die Ungarischen warmen und heissen Kochsalzseen als natürliche Wärme-Accumulatoren, sowie über die Herstellung von warmen Salzseen und Wärme-Accumulatoren. Budapest, 1901, extr. in-8° (25 p.).

Krause (*R.*) et *Philippson* (*M.*). Untersuchungen über das central Nervensystem des Kaninchens. Berlin, 1901; extr. in-8° (39 p. et 4 pl.).

BERLIN. *Preussisches geodätisches Institut.* Jahresbericht, 1900-1901.

GÖRLITZ. *Gesellschaft der Wissenschaften.* Neues Magazin, 1901, Band LXXVII.

WIESBADEN. *Nassauischer Verein für Naturkunde.* Jahrbücher, 1901.

—

FRANCE.

Poey (*André*). Nouvelle conception de l'ovule mise en rapport avec les fonctions cérébrales. Paris, 1901; extr. in-8° (28 p.).

— La place de la mésologie dans la hiérarchie encyclopédique. Paris, 1901; extr. in-8° (9 p.).

—

GRANDE-BRETAGNE ET COLONIES BRITANNIQUES.

LONDRES. *Indian plague Commission.* Minutes of evidence with appendices, vol. I-V. 1900-1901. 5 vol. in-4°.

LIVERPOOL. *Biological Society.* Proceedings and transactions, vol. XV, 1901.

OTTAWA. *Geological Survey of Canada.* Catalogue of Canadian birds, part 1, 1900.

SYDNEY. *Australasian Association for the advancement of science.* Report of the 8th meeting. 1901; in-8°.

—

PAYS DIVERS.

Bordage (*Edmond*). Sur la théorie des parallèles et le postulatum d'Euclide. Ile de la Réunion, 1901; in-8° (35 p.).

Stiattesi (*Raffaello*). Il pendolo orizontale in sismometria. Pavie, 1901; extr. in-8° (23 p.).

Bolsius (*P.*). De « Società italiana per il gaz » en de gedenksteen door haar gesticht voor Jan-Pieter Minckeleers, uitvinder van het lichtgas. Bois-le-Duc, 1901; in-4° (8 p.).

Association géodésique internationale. Comptes rendus des séances de la treizième conférence, réunie à Paris en 1900. Berlin, 1900; in-4°.

ATHÈNES. *Observatoire national.* Annales, tome III. 1901; in-4°.

ACADÉMIE ROYALE DE BELGIQUE

BULLETIN

DE LA

CLASSE DES SCIENCES

1902. — N° 2.

Séance du 1er février 1902.

M. Éd. Van Beneden, directeur.

M. le chevalier Edm. Marchal, secrétaire perpétuel.

Sont présents : MM. G. Dewalque, Éd. Dupont, C. Malaise, F. Folie, Jos. De Tilly, Ch. Van Bambeke, Alfr. Gilkinet, G. Van der Mensbrugghe, W. Spring, Louis Henry, M. Mourlon, P. Mansion, P. De Heen, C. Le Paige, Léon Fredericq, J.-B.-V. Masius, J. Neuberg, A. Lancaster, A.-F. Renard, L. Errera, Julien Fraipont, *membres;* Maurice Delacre, Pol. Francotte, Ch.-J. de la Vallée Poussin et Émile Laurent, *correspondants.*

MM. Brialmont, Crépin, Terby, Lagrange et Pelseneer écrivent pour motiver leur absence.

CORRESPONDANCE.

—

M. le Ministre de l'Intérieur et de l'Instruction publique transmet, par une dépêche en date du 13 janvier, une expédition de l'arrêté royal daté du 30 décembre, approuvant l'élection de M. Julien Fraipont en qualité de membre de la Classe.

— MM. Mittag-Leffler, de Stockholm, Ch.-Alfr. von Zittel, de Munich, et Alfr. Giard, à Paris, récemment élus associés, accusent réception de leur diplôme.

— M. le Ministre de l'Intérieur et de l'Instruction publique autorise la Classe, par dépêche du 27 janvier, à préparer le règlement du Prix dit de la *Belgica*, après entente avec M. de Gerlache. — La Classe désigne M. Pelseneer pour la rédaction de ce projet.

— M. G. Darboux, président de l'assemblée plénière de la première session de l'Association internationale des Académies, qui s'est tenue à Paris en avril 1901, annonce que c'est la Société royale de Londres qui est devenue, depuis le 1er janvier dernier, l'Académie directrice pour trois années. Par conséquent, la prochaine assemblée générale se tiendra à Londres, en 1904.

L'éminent Secrétaire perpétuel de l'Académie des sciences de Paris annonce que cette Académie a délégué M. Henri Poincaré pour la publication projetée des œuvres de Leibniz.

Il ajoute que la Commission internationale de contrôle des instruments enregistreurs et d'unification des méthodes en physiologie prendra siège à Paris, sous

le nom d'Institut Marey (au Parc des Princes), conformément au projet de statuts que renferme la lettre circulaire de M. Darboux.

M. Darboux termine en présentant à la Classe ses vœux les plus cordiaux et en la remerciant pour le concours si précieux et si dévoué, dit-il, qu'elle a apporté à l'œuvre de l'Académie directrice. — Pris pour notification.

— M. John Jaffé et Mme Jaffé, née Anna Gluge, adressent de Nice, le 25 janvier 1902, la lettre suivante :

« A l'occasion du 50e anniversaire de la naissance de ma femme, nous nous sommes décidés, en mémoire et pour perpétuer le souvenir de son vénéré père, le professeur Gluge, qui a été pendant longtemps membre de l'Académie, à fonder un prix biennal de 1,000 francs, pour le meilleur travail de physiologie fait pendant les deux ans.

» Nous entendons ne mettre aucune restriction à l'attribution de ce prix, seulement nous désirons qu'il soit décerné sans distinction de nationalité ou de religion.

» Le prix devra porter la dénomination : *Prix Théophile Gluge*. Il pourra déjà être attribué cette année.

» (*S.*) John Jaffé.
» Anna Jaffé. »

La Classe vote des remerciements à M. et Mme Jaffé, pour cette généreuse disposition destinée à perpétuer la mémoire de l'un des plus illustres membres de l'Académie.

M. le Ministre de l'Intérieur et de l'Instruction publique

sera prié, conformément aux articles 910 et 937 du Code civil, de provoquer l'arrêté royal nécessaire pour l'acceptation de cette fondation.

— La Société nationale des sciences naturelles et mathématiques de Cherbourg remercie la Classe pour la lettre de félicitations qui lui a été adressée à l'occasion du 50e anniversaire de sa fondation.

— M. le Ministre de l'Intérieur envoie, pour la bibliothèque de l'Académie, un exemplaire des ouvrages suivants :

Flora Batava, afbeelding en beschrijving van Nederlandsche gewassen, afleveringen 333-336;

Statistique médicale de l'armée belge, 1900.

— Remerciements.

— Hommages d'ouvrages :

1° *Expédition antarctique belge. Résultats du voyage du S. Y. Belgica, en 1897-1898-1899,* sous le commandement de A. de Gerlache de Gomery. *Rapports scientifiques* publiés aux frais du Gouvernement belge, sous la direction de la Commission de la « Belgica ». *Astronomie. Étude des chronomètres.* 1re partie : Méthodes et conclusions. 2e partie : Journaux et calculs; par G. Le Cointe, directeur scientifique du service astronomique à l'Observatoire royal de Belgique, commandant en second de l'Expédition antarctique belge. Anvers, 1901, 2 vol. gr. in-4°;

2° De la part de M. Francisco-P. Moreno, délégué du Gouvernement argentin, à Londres : *Argentine-Chilian Boundary in the Cordillera de los Andes. Argentine Evidence.* Introduction, statement and chapter I to chapter XIII. Maps I-XVI. London, 1900, 2 vol. in-4°;

3° *Zur Erinnerung*. Blätter des Dankes für meine Freunde; von Rudolf Virchow, portant, page 10 :

« Von Brüssel, eine Glückwunsch Adresse der Academie de Belgique » (à l'occasion de son 80e anniversaire);

4° *Archives de l'Institut botanique de l'Université de Liége*, vol. III (offert par M. A. Gravis);

5° *Recherches sur les isomérisations de la pinacone et de ses dérivés;* par Maurice Delacre. — Remerciements.

— Le Comité organisateur pour la médaille à offrir à M. Albert Gaudry, associé de la Classe, à Paris, exprime le désir que la Classe se fasse représenter à la cérémonie de la remise de ce témoignage d'admiration et de sympathie à l'éminent professeur du Museum d'histoire naturelle.

M. Éd. Van Beneden accepte cette mission.

— Travaux manuscrits renvoyés à l'examen :

1° *Étude pluviométrique sur le bassin de la Meuse*, avec 2 cartes; par D. Vanhove, répétiteur à l'Université de Gand. — Commissaires : MM. Lancaster et Renard;

2° *Essai d'éclectisme aérostatique;* par Achille Brachet. — Commissaire : M. De Heen.

RAPPORTS.

Il est donné lecture des rapports suivants :

1° De MM. Spring et De Heen, sur trois lettres de M. Posno concernant l'accumulateur relié à la thermochimie. — Selon les commissaires, les lettres de M. Posno, — qui, dans leur état actuel, se bornent à

indiquer les voies dans lesquelles on pourrait s'engager pour perfectionner l'accumulateur sans aboutir elles-mêmes, — trouveraient une place plus utile dans un des recueils spéciaux d'électricité. — Adopté;

2° De MM. Van Beneden, Van Bambeke et Plateau, sur la requête de M. le professeur Janssens, de Louvain, qui sollicite l'occupation, en 1902, de la table d'études au Laboratoire de Naples. — Renvoi à M. le Ministre de l'Intérieur et de l'Instruction publique.

3° Sur l'avis verbal de M. Spring, la Classe vote l'impression au *Bulletin* d'une note de M. Oechsner de Coninck, intitulée : *Étude du sulfate uranique et du sulfate uraneux.*

—

Expériences sur l'influence des solutions salines concentrées sur les propriétés de la Levure de bière; par L. Lepoutre.

Rapport de M. Errera, premier commissaire.

« La note de M. Lepoutre se rattache aux recherches antérieures de M. Laurent et de M. Clerfeyt sur l'accommodation des Levures aux solutions salines. Reprenant, au Laboratoire botanique de Gembloux, les cultures mêmes qui avaient servi à M. Clerfeyt et qui avaient été conservées depuis deux ans dans leurs liquides à forte concentration osmotique, l'auteur a voulu voir si les Levures ainsi traitées, cultivées aujourd'hui en moût de bière ordinaire, se comportent ou non comme des Levures normales. Les expériences montrent que les Levures accoutumées aux fortes concentrations ont réellement subi une modification assez profonde : elles produisent

moins d'alcool que les Levures types dont elles dérivent; et le degré de leur modification dépend à la fois de la pression osmotique du milieu de culture et de la nature des sels par lesquels cette pression était obtenue.

Tel est le résultat principal que M. Lepoutre a établi avec soin. J'ai donc l'honneur de proposer l'impression de ce petit travail dans les *Bulletins* de l'Académie. »

M. Laurent, second commissaire, déclare se rallier bien volontiers à la proposition de M. Errera.

Celle-ci est adoptée par la Classe.

COMMUNICATIONS ET LECTURES.

L'iodynamisme (deuxième partie); par P. De Heen, membre de l'Académie.

Les considérations que nous allons développer sont basées :

1° Sur le fait suivant :

Les observations du Professeur Zenger (1) et les nôtres indiquent clairement que le tourbillon constitue le caractère fondamental du mouvement électrique. Une observation dont nous avons parlé précédemment nous a per-

(1) *Le système du monde électro-dynamique.* Paris, Georges Carré, éditeur, 1893.

mis de reconnaître que si l'on fait jaillir l'étincelle entre deux conducteurs en se plaçant dans des conditions convenables, on voit, avant l'explosion, un tentacule très délié se produire au pôle positif, un tentacule large et évasé se produire au pôle négatif (fig. 1). Lorsque l'ex-

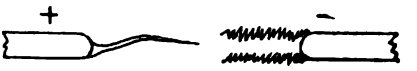


Fig. 1.

plosion se produit, on voit le tentacule positif s'insinuer dans la partie creuse du tentacule négatif, de telle manière qu'au moment de la décharge, l'étincelle affecte la forme de la figure 2.

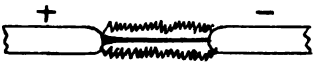


Fig. 2.

Il est difficile de ne pas voir, dans cette manifestation, l'existence du tourbillon ;

2° Sur l'hypothèse que voici : α) tous les corps sont enveloppés d'une atmosphère d'éléments tourbillonnants auxquels nous donnerons le nom d'électrons ; β) chaque électron représente un petit tourbillon conique (fig. 3) dont l'énergie de mouvement est immuable ; γ) le sens du mouvement de rotation des électrons superficiels est toujours le même.

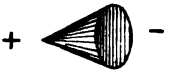


Fig. 3.

Le plus petit élément électrique sera donc représenté par l'électron (fig. 3). D'après l'observation (fig. 1), la

partie évasée correspond au négatif, la partie rétrécie au positif.

Un corps électrisé positivement sera représenté par la figure 4; un corps électrisé négativement, par la figure 5.

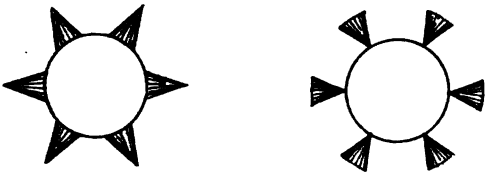


Fig. 4 et 5.

Si l'on place un conducteur positif A dans le voisinage d'un conducteur C à l'état neutre, c'est-à-dire dont les tourbillons ne sont pas orientés, le mouvement tourbillonnant A ne tardera pas à se communiquer, par l'intermédiaire de l'éther, aux électrons de C, lesquels s'orienteront (à peu près comme le feraient des fétus de paille entraînés par un tourbillon liquide) de manière à constituer un tourbillon d'ensemble représenté figure 6.

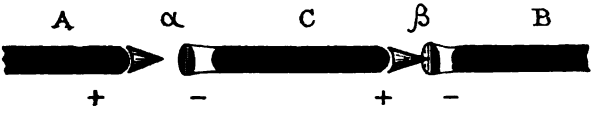


Fig. 6.

Nous aurons réalisé l'électrisation par influence. Mais il existe un deuxième moyen d'obtenir le même résultat, moyen qu'il sera facile de comprendre par une comparaison. Considérons un mur M (fig. 7) battu par les vagues de la mer et auquel nous avons suspendu, par leur sommet,

des cônes légers *c*, capables de prendre n'importe quelle position. Lorsque la vague, après s'être élevée contre le mur, redescendra, tous les cônes auront pris la position indiquée sur la figure; lorsqu'elle se relèvera, les cônes prendront la position indiquée en pointillé.

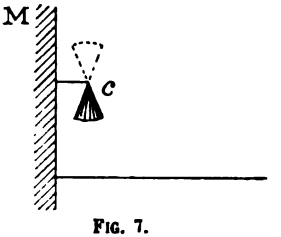


Fig. 7.

Si nous substituons à la vague liquide une vague d'éther, au cône *c*, l'électron, le même phénomène se produira. Seulement, comme tous les électrons possèdent par hypothèse des mouvements de rotation de même sens, les électrons, tout en conservant leur individualité, constitueront un tourbillon d'ensemble tel que celui du conducteur *c* (fig. 6). Nous réaliserons ainsi l'oscillation électrique produite par l'oscillation hertzienne.

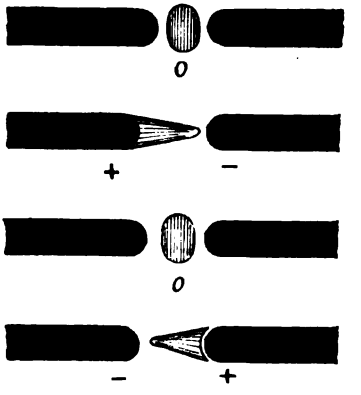


Fig. 8.

Si l'on rapproche suffisamment les conducteurs A, C

et B, C, le tourbillon *électronique* entraîne dans son mouvement les molécules d'air pour donner lieu au phénomène de l'étincelle. Mais en vertu de l'inertie et de l'extrême élasticité du tourbillon, il se produira une série d'oscillations telles que celles qui sont indiquées par la figure 8. Ces oscillations produiront la vague hertzienne, de même que l'oscillation qui serait produite à l'aide d'un cordon fixé au sommet d'un ressort R (fig. 9) et tel que le sommet *a* viendrait prendre alternativement les positions *a* et *a'*.

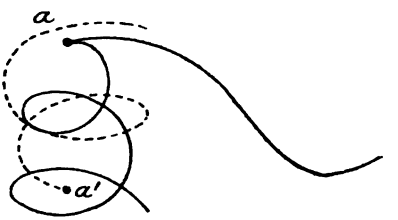


Fig. 9.

Une deuxième oscillation pourra se produire dans un plan perpendiculaire à l'excitateur; elle sera le résultat de l'alternance du mouvement giratoire de l'étincelle tourbillon.

En résumé, l'électrisation à la surface est due à l'orientation des électrons. Ces électrons, par leur ensemble, pourront éventuellement former un tourbillon unique, correspondant à la dimension du conducteur, dont la grandeur sera une fonction de la longueur d'onde.

L'électrisation à distance pourra donc s'effectuer par deux procédés très différents : 1° par influence, c'est-à-

dire par transmission du mouvement tourbillonnant d'ensemble par l'éther; 2° par l'oscillation éthérée, la longueur d'onde étant comparable à la longueur du conducteur.

Si l'on vient à intercaler entre les conducteurs A et C (fig. 6) un diélectrique, les molécules aniodynamiques seront soumises à des mouvements de rotation capables d'emmagasiner une certaine quantité d'énergie qui dépendra de la nature de la substance.

La foudre globulaire. — Si nous examinons la figure 8, nous voyons qu'au moment où le tourbillon est neutre (position 0), celui-ci se détache du conducteur. Cette situation pourra devenir définitive, ainsi que le démontrent les expériences de Planté et la foudre globulaire. Mais il suffira de l'intervention d'une cause antérieure capable de déterminer une déformation pour ramener le phénomène de l'étincelle.

Figures en relief. — Ainsi que nous l'avons vu dans un précédent travail (1), si l'on ramollit légèrement par la chaleur une surface de résine électrisée, les tourbillons apparaissent en relief. Les tourbillons positifs sont formés de cônes dont la limite supérieure est extrêmement effilée, de manière à présenter la forme de filaments qui apparaissent *en creux* à la surface du plateau sur lequel ils s'étalent.

---

(1) *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique* (Classe des sciences), p. 66, 1901.

Les cônes renversés qui constituent les tourbillons négatifs apparaissent comme des cratères larges et évasés. Lorsque la tension est très forte, les filaments qui constituent le sommet du cône tendent à émerger et se manifestent *en relief* (fig. 10).

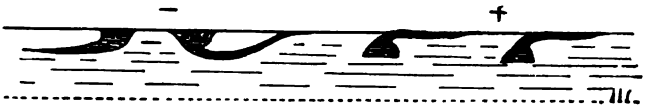


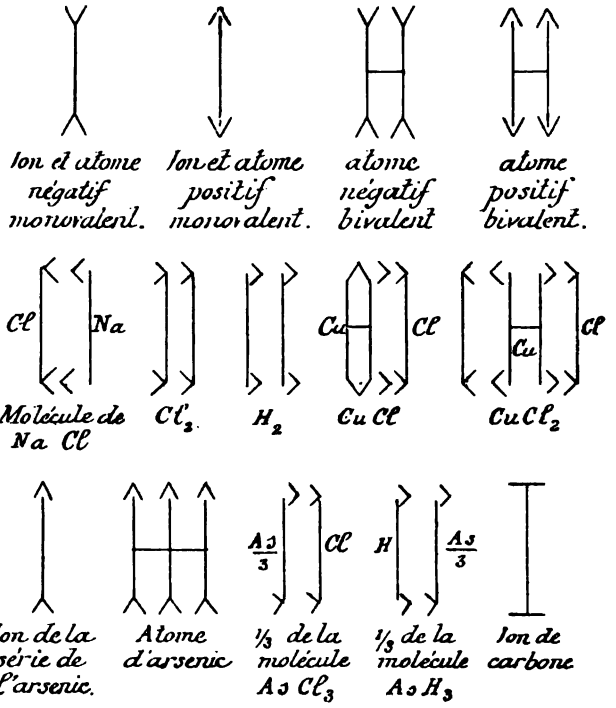
Fig. 10.

Les cirques négatifs représentent la trace tangible du tourbillon. Au centre, on voit souvent apparaître un petit relèvement indiquant la position de l'*œil de la tempête*. Nous nous sommes demandé, en comparant ceux-ci aux cirques lunaires, si ces traces n'auraient pas une origine commune et si ces circonvallations, au lieu de se rapporter à des éruptions, ne sont pas plutôt la trace de mouvements tournants qui auraient existé dans l'atmosphère primitive de notre satellite.

L'ion. — L'ion peut être considéré comme un petit corps allongé, que nous désignerons sous le nom de *bâtonnet*, à chaque extrémité duquel se trouve un électron. L'ion sera positif ou négatif suivant que le sommet des électrons est dirigé vers l'extérieur ou vers l'intérieur. Son énergie électrique sera immuable. Il sera d'autant plus électro-positif ou électro-négatif que l'angle du sommet sera plus aigu (fig. 11).

La charge de l'ion est indépendante de la masse du

petit corps intermédiaire. Chaque ion représente une valence.



ATOMES DU FER DANS DIVERSES COMBINAISONS.

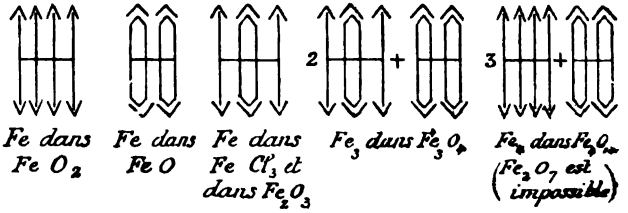


FIG. 11.

L'atome. — L'atome sera mono-, bi-, tri-, quadri-, penta- ou hexavalent, suivant qu'il sera formé de un, de deux, de trois, de quatre, de cinq ou de six ions. Le nombre de ses ions représente sa valence maximum.

L'atome pourra être iodynamique, c'est-à-dire que ses ions peuvent être interchangeables.

L'atome des métaux qui peuvent à la fois jouer un rôle de métal et de métalloïde, tels que Bi, Sb, As, est constitué par des ions d'une part positifs, d'autre part négatifs. Lorsque ces ions se combineront, par exemple avec le chlore, nous obtiendrons pour chacun d'eux la représentation indiquée. De même avec l'hydrogène. L'ion de carbone dans son état normal est vraisemblablement neutre (fig. 11).

Remarquons encore qu'il peut se faire que deux valences se fondent en une seule, si elles ne possèdent que deux électrons au lieu de quatre.

Accroissement de stabilité du tourbillon électrique à la surface des conducteurs (1). — Il est inutile de dire que si un tourbillon négatif A, par exemple, se trouve raccordé, par l'intermédiaire de l'éther, à un tourbillon positif C (fig. 6), ce système acquerra une stabilité relativement très grande. Il en résultera que, même placé au sein d'un gaz iodynamisé, la décharge se produira beaucoup plus faiblement, ainsi que nous l'avons montré dans nos précédentes recherches.

Le courant électrostatique. — Considérons les con-

---

(1) *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique* (Classe des sciences), p. 599, 1899.

ducteurs A et B (fig. 6); au moment où ceux-ci seront mis en communication avec les pôles d'une machine électrostatique, le mouvement tourbillonnant se propagera à leur surface avec la même vitesse en sens opposés, de manière que si ces conducteurs ont même longueur, l'étincelle jaillira simultanément en α et en β si ces intervalles sont suffisamment petits. Tel sera le mécanisme de la conduction électrostatique superficielle.

Le mécanisme de la conductibilité électromagnétique est notablement différent.

Le courant électromagnétique. — Nous avons vu, dans la première partie de ce travail, que les conducteurs sont iodynamiques, c'est-à-dire qu'il se produit un mouvement de va-et-vient d'ions dans les espaces interatomiques ou intermoléculaires. Ce sont ces ions qui transportent l'énergie électrique de molécule à molécule, et afin de ne pas compliquer la figure, nous supposerons les pôles placés à chacune des limites de cet espace, la circulation plus ou moins prolongée dans le tourbillon atomique ou moléculaire intermédiaire ne changeant rien aux conditions de la question.

Avant l'établissement du courant, l'espace compris entre les pôles *a*, *b* sera occupé par un certain nombre d'ions, positifs, par exemple, s'il s'agit d'un métal. Ces ions seront orientés suivant différentes directions (fig. 12). Mais au moment où apparaîtront les électrons polaires α, γ (fig. 13), les électrons ioniques s'orienteront dans le même sens en suivant le mécanisme de la figure 6. De plus, rappelons que ces ions sont doués d'un mouvement de va-et-vient *préexistant*, que nous représenterons par des flèches de la forme $\longrightarrow$. Il en résulte que si

l'un des pôles vient à éprouver une perte de tension par suite d'une cause quelconque, elle ne tardera pas à être compensée par l'apport fourni par les ions.

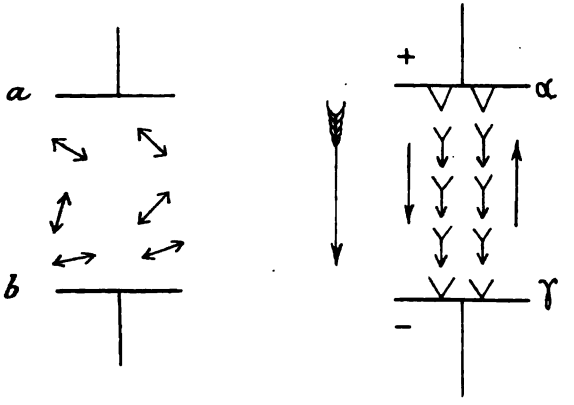


Fig. 12 et 13.

Nous aurons ainsi la conception du courant que nous désignerons sous le nom de *normal* et qui s'exécute en partie double suivant le sens conventionnel de la flèche ➡.

L'électron porte toujours la même quantité d'énergie ; par conséquent, si la force électromotrice de la surface du pôle est diminuée de moitié par exemple, cela veut dire qu'il y a deux fois moins d'électrons polaires par unité de surface, ou encore que la surface de la base de chaque électron est deux fois plus grande. Ainsi le pôle *p* aura une force électromotrice quatre fois plus petite que le pôle *p'* (fig. 14).

Donc l'*intensité du courant* est directement propor-

tionnelle au nombre d'ions orientés qui pendant l'unité de temps viennent frapper la *surface* du pôle.

La *force électromotrice* est directement proportionnelle au nombre d'ions orientés qui pendant l'unité de temps viennent frapper l'*unité de surface* du pôle.

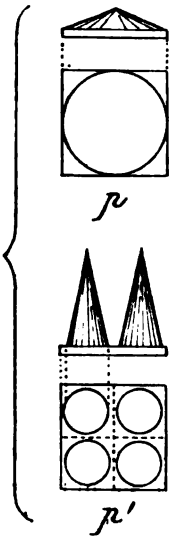


Fig. 14.

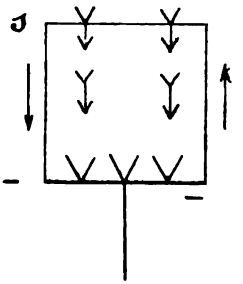


Fig. 15.

La *résistance du conducteur* dépend du nombre et de la vitesse des ions.

Remarquons ici qu'il résulte de cette conception que le mécanisme de la conductibilité électrique est le même que le mécanisme de la conductibilité calorifique, mais avec cette différence que cette dernière énergie correspond, en grande partie du moins, à la force vive de translation des ions, alors que l'énergie électrique est relative à l'énergie de rotation. D'où il résulte, comme on le sait, que les coefficients de conductibilité calorifiques et électriques sont sensiblement proportionnels.

Si le circuit est ouvert à l'une de ses extrémités, des électrons pourront émerger sur la surface *s* et déterminer les tourbillons de l'électricité statique (fig. 15).

Électrolytes. — Si l'on substitue au conducteur une solution électrolytique (fig. 16), les choses se passeront exactement de la même manière, avec cette différence que le courant, au lieu de se faire en partie double, se fait en partie quadruple (fig. 17). Chaque ion portant à la fois un électron positif et un électron négatif, ces ions ne se fixeront pas aux électrodes *et il n'y aura pas de dépôt électrolytique.* Nous verrons plus tard que ces dépôts sont la conséquence d'une anomalie du courant électrique que nous avons désignée sous le nom d'*asymétrie aux pôles.*

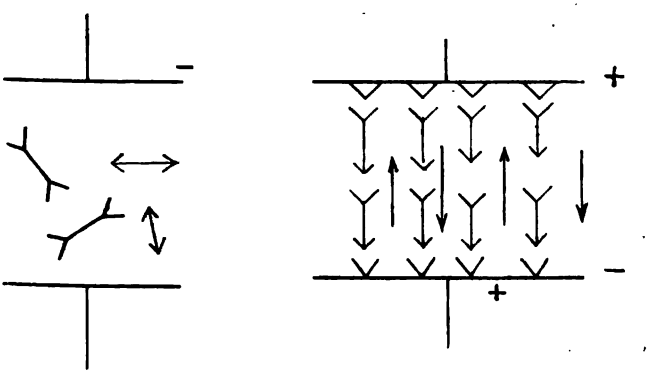


Fig. 16 et 17.

Conduction dans les gaz. — Sous la pression normale, les gaz sont des substances aniodynamiques, mais à mesure que la pression diminue, l'iodynamisme se caractérise de plus en plus, et lorsque le vide est devenu suffisant, nous pourrons, en prenant les précautions indiquées dans un travail précédent (1), obtenir l'image la plus par-

(1) *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique* (Classe des sciences), p. 803, 1900.

faite de la conduction électrique dans tous les conducteurs. Le tube présentera alors une série de stries lumineuses équidistantes. Dans cette manifestation, les espaces sombres représentent les libres parcours des ions et les stries lumineuses les parties occupées par les tourbillons moléculaires ou atomiques.

Actions réciproques des conducteurs parcourus par des courants. — D'après ce que nous venons de voir, *le sens du courant n'est pas indiqué par le sens du mouvement des ions, mais bien par l'orientation de ceux-ci.* Si l'on compare l'ion à une flèche pouvant se déplacer dans les deux sens, la direction conventionnelle du courant est indiquée par la pointe de la flèche.

Considérons un courant représenté par une série d'ions orientés *a, b, c, d, e* et un ion d'un conducteur voisin parcouru par un courant parallèle. Dans ces conditions, les séries d'électrons $\alpha\gamma$, $\alpha\gamma'$, $\beta\delta$, $\beta\delta'$ exerceront des actions attractives réciproques (fig. 18). Donc deux courants parallèles et de même sens s'attireront. L'inverse aura évidemment lieu pour deux courants de sens contraires.

Il est inutile de dire que la tentative de reproduction d'un courant par le mouvement d'un conducteur chargé (expérience de Rowland) n'avait en réalité aucun sens.

Les choses se sont passées comme si l'on avait voulu réaliser un rayon calorifique en déplaçant un corps chaud, en invoquant ce prétexte que le rayon transporte de la chaleur, et l'on ajoute alors cette curieuse réflexion qu'il est oiseux de connaître la nature de ce rayon.

Les actions électrostatiques diffèrent donc exclusivement des actions électromagnétiques par la dimension des tour-

billons d'éther; les premiers appartiennent à l'ordre des dimensions qui tombent sous nos sens, les seconds à l'ordre des dimensions infinitésimales. Il existe entre ces deux manifestations à peu près la même différence que celle qui existe entre l'onde hertzienne et le rayon lumineux.

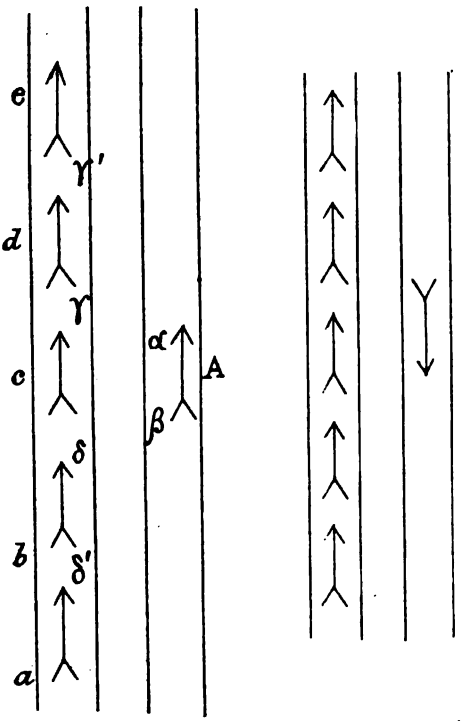


FIG. 18.

Courants induits. — L'induction est le résultat d'une impulsion produite dans l'éther au moment de l'orientation des molécules, au moment de l'approche, au moment de l'éloignement des molécules orientées du courant.

Le mécanisme est le même que celui de l'électrisation par l'oscillation hertzienne, mais avec cette différence qu'au lieu de se produire par l'oscillation d'une étincelle, elle est produite par l'équivalent d'une demi-oscillation d'un ion. En un mot, au lieu de se produire dans le monde des dimensions tangibles, elle se produit dans le monde des ions. En effet, considérons un ion α (fig. 19)

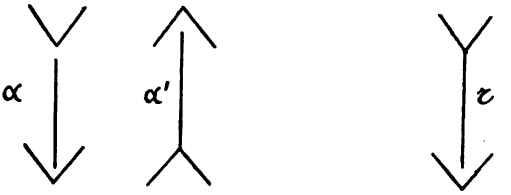


Fig. 19.

appartenant à un courant orienté et supposons que l'on vienne à déterminer le renversement de cette orientation α'; il se produit alors une demi-oscillation éthérée qui se communique un instant à l'ion récepteur r de l'induit, qui s'oriente en sens inverse. Dans l'exemple (fig. 19), les choses se passeront comme si le ressort R (fig. 20), recevant une impulsion de bas en

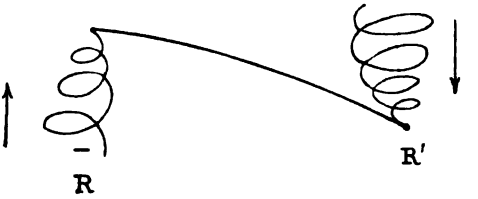


Fig. 20.

haut, communiquait par l'intermédiaire d'un cordon une impulsion de haut en bas au sommet du ressort R'.

Donc l'induit sera de sens contraire au courant commençant.

Nous obtiendrions encore le même résultat si le courant n'était pas orienté au début, mais avec cette différence que les ions qui, par hasard, sont déjà orientés, ne prendront point part à l'action.

Ce sont les ions qui se *désorientent* en sens contraire qui déterminent l'effet inverse.

Chaque renversement de courant détermine une oscillation comparable aux oscillations hertziennes. Nous les avons étudiées dans un précédent travail. Elles sont mises en évidence par la luminescence des tubes à vide.

Les courants de fermeture et d'ouverture sont nécessairement le résultat de l'inertie des ions. Ils se précipitent en masse à la limite du conducteur au moment de l'ouverture et y déterminent un véritable coup de bélier. Au contraire, au moment de l'ouverture, il faut un certain temps pour que l'orientation se produise.

Magnétisme et diamagnétisme. — Si l'on vient à placer un courant circulaire dans le voisinage d'un corps iodynamique supposé, par exemple, cylindrique, de manière que le plan du courant soit parallèle à la section de ce cylindre, il se développera, au moment du passage de l'inducteur, un induit circulaire de sens contraire à la périphérie du cylindre.

Ce courant instantané aura simplement pour résultat d'orienter le mouvement des éléments. Lorsque l'induit aura cessé d'agir, cette orientation pourra persister, mais les électrons reprendront leurs formes primitives.

Nous pouvons maintenant supposer les cas suivants :

1° L'ion possède deux électrons symétriques, c'est-

à-dire de même tension *a* ou *b* (fig. 21). Le corps ne sera alors ni magnétique ni diamagnétique;

2° Si l'ion préexistant n'est pas symétrique (fig. 22), il y aura courant; celui-ci sera de même sens que le courant circulaire inducteur ou de sens contraire, suivant que le corps est magnétique ou diamagnétique.

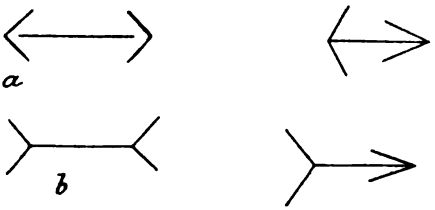


Fig. 21 et 22.

Le courant de l'aimant est donc *identique* au courant normal; le premier, pas plus que le dernier, ne se développe en circulant autour de molécules, ainsi qu'on l'avait admis.

La seule différence qui existe entre le *courant aimant* et un *courant quelconque* se trouve dans cette circonstance que, dans le premier cas, les électrons sont dans leur état normal; dans le second cas, il n'en est plus ainsi. Il en résulte une absence d'équilibre normal. Les actions réciproques étant modifiées, les vitesses des ions le sont également. Il en résulte un accroissement ou une diminution du mouvement d'agitation des éléments, c'est-à-dire un échauffement ou un refroidissement.

Ce sont vraisemblablement les actions attractives ou répulsives s'exerçant sur les chaînons ioniques qui relient les éléments qui ont pour effet de maintenir l'orientation de ceux-ci et par conséquent l'orientation du courant.

Le même raisonnement s'applique en utilisant le courant d'un aimant, lequel est caractérisé par le maintien de l'orientation lorsque le courant cesse d'agir.

Remarquons encore qu'il est peu vraisemblable que l'ion exerce la même action sur l'éther lorsque son mouvement de déplacement se fait dans le sens de la flèche ou en sens contraire. Tout courant développera donc un entraînement d'éther qui peut avoir pour résultat de maintenir cette orientation et dans tous les cas de déterminer la rotation du plan de polarisation et la torsion des rayons cathodiques.

La section d'un aimant pourra donc se représenter ainsi que l'indique la figure 23, et il devient, dès lors, tout naturel qu'une action mécanique (l'outil d'un tour), agissant toujours dans le même sens, puisse déterminer un courant, c'est-à-dire un aimant.

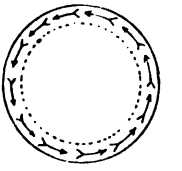


Fig. 23.

Imitation de l'induction électromagnétique. Vérification expérimentale à l'aide de l'énergie électrostatique. — D'après la conception que nous venons de nous faire du courant, celui-ci est comparable à une série de petits conducteurs électrisés réciproquement par influence. Lorsque Maxwell disait qu'il y avait courant lorsque l'influence se produisait, il était dans le vrai; mais il se trompait en affirmant que ce courant était instantané; au contraire, *ce qu'on appelle courant* est définitivement établi.

Nous pourrons donc reproduire, à l'aide d'une série de

conducteurs électrisés réciproquement par influence, les phénomènes de l'électricité dynamique qui ne nécessitent pas l'emploi de tourbillons de dimensions infinitésimales.

Voici comment on peut montrer l'induction produite par les courants de fermeture et de rupture (fig. 24) : l'inducteur se compose d'une série de petits conducteurs,

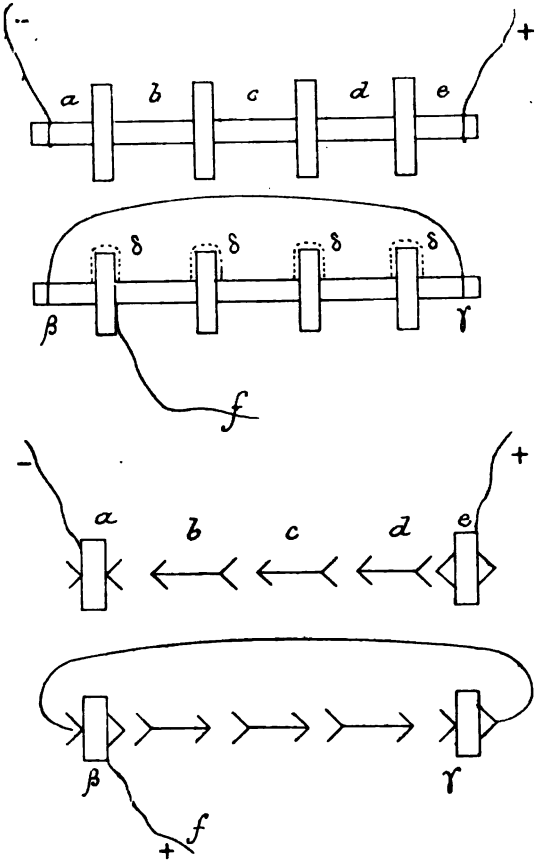


Fig. 24.

a, *b*, *c*, *d*, *e*, séparés par des plaques d'ébonite; l'induit est construit d'une manière identique, les deux extrémités β, γ étant reliées par un fil métallique. Cela étant, la disposition correspondante des tourbillons est indiquée par la figure pour le courant commençant. Dans ces conditions, le fil placé à la place *f* fournira à l'électroscope une charge d'électricité positive, et une charge de nom contraire au moment où l'on supprime la charge de l'inducteur.

L'inducteur était actionné par une machine de Holtz, qui se trouvait dans l'appartement voisin afin d'éviter toute action perturbatrice.

Le fil *f* fournira à l'électroscope une charge d'électricité positive *qui se maintiendra;* car il est facile de voir que les tourbillons de l'induit sont désormais en équilibre. Si l'on décharge l'induit, à l'aide d'une flamme, au moment où l'inducteur se décharge, il se produit une charge *définitive* de nom contraire en *f*.

Nous voyons donc qu'il existe cette différence entre le courant induit électrostatique et le courant induit électromagnétique, que ce dernier est, au contraire, instantané. Il doit en être ainsi, car si nous substituons aux conducteurs *b*, *c*, *d* des ions en mouvement, ceux-ci, au lieu d'être définitivement séparés, ainsi que l'indique la figure, entrent périodiquement en contact et ne tardent pas à reprendre leur état primitif.

Le courant que nous avons développé est l'analogue du courant de l'aimant. L'identité avec le courant induit ordinaire devient complète si l'on dispose de petits ponts en fil de verre légèrement conducteur. L'équilibre des tourbillons disparaît alors après quelques instants, et le système revient à l'état neutre après l'induction instan-

tanée (il faut pour cela quelques instants). On constate ainsi la production des charges instantanées de noms contraires, de l'induit d'ouverture et de fermeture, sans avoir besoin de décharger le circuit induit.

Nous désignerons ces phénomènes sous le nom de phénomènes *magnétostatiques.*

Courants thermoélectriques. — Ainsi que nous l'avons dit, les métaux sont iodynamiques par excellence; il en résulte que si l'on met en contact deux métaux de natures différentes, il pourra se faire, par suite de la différence de tension des électrons, une orientation des ions, donc une production de courant électrique.

Faisons cette curieuse remarque que ce sont précisément les corps qui jouent à la fois le rôle de métal et de métalloïde, qui donc *normalement* sont formés d'ions présentant la forme >——>, c'est-à-dire ceux qui sont *tout préparés* pour constituer un courant, qui seront les plus aptes à constituer des soudures thermoélectriques. L'antimoine et le bismuth se disposeront un instant avant l'établissement du courant comme la figure 25 l'indique, Bi étant le plus électropositif. *Car nous verrons que c'est l'électron positif qui est actif* et détermine l'orientation.

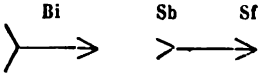


Fig. 25.

Électrisation par frottement. — Si l'on détermine un frottement, on oriente les électrons superficiels d'une manière plus efficace que par simple contact. Le courant thermoélectrique et l'électrisation par frottement présentent donc entre eux la plus étroite analogie, et s'il en

est réellement ainsi, les métaux devront se classer de la même manière dans les deux cas. En effet, dans la liste suivante, chaque métal prend l'électricité positive avec le métal suivant, d'après les observations de Becquerel :

Sb, As, Fe, Zn, Ag, Au, Cu, Co, Ni, Sn, Pb, Pt, Pl, Bi.

Or, si au lieu de considérer l'électrisation par frottement, on considère l'électricité produite par le procédé thermoélectrique, les métaux se rangent, d'après Cumming, dans l'ordre suivant :

Sb, As, Fe, Zn, Au, Cu, Pb, Sn, Ag, Co, Pl, Pt, Ni, Bi.

Il est inutile de dire que ces deux listes sont analogues.

Vulpicelli a encore fait cette observation importante : Si une tige en verre recouverte de résine subit une série de frictions dans un sens déterminé, à l'aide d'une bague métallique, les électrons superficiels s'orientent comme ils le font sous l'action d'une demi-oscillation hertzienne. On trouve que l'une des extrémités de la tige porte de l'électricité positive, l'extrémité opposée de l'électricité négative ; l'espace intermédiaire est neutre.

Tube à limaille. — Dans ce tube, l'opération se fait en deux temps ; l'oscillation hertzienne détermine l'iodynamisme de particule de limaille à particule de limaille. La pile se charge d'établir leur orientation et, par conséquent, le courant.

L'*induction unipolaire* nous montre que les éléments ne sont pas orientés exactement de la même manière dans la succession des branches perpendiculaires à l'axe d'un aimant.

Vérification expérimentale. — Si cette interprétation est exacte, il y aura courant en appuyant deux ressorts munis de bornes et de conducteurs, non plus sur deux branches différentes d'un aimant, mais simplement sur deux disques tournants de métaux différents.

L'expérience a vérifié notre conclusion, et voici la polarité de différents couples de métaux : Cu +, Fe —; Cu —, laiton +; Cu —, fonte + ; Cu —, bronze + (très faible); fonte +, fer — (très intense); fonte +, bronze — ; fonte +, laiton — ; fer —, laiton +; fer —, bronze +.

Nous désignerons cette induction sous le nom d'*induction bimétallique*. Remarquons seulement que dans l'induction unipolaire l'orientation des ions est toute faite, alors que dans le cas actuel elle est le résultat de la pression du ressort sur le disque tournant. Le résultat est à peu près le même, que l'on fasse usage de ressorts en fer ou en laiton.

Induction par friction longitudinale.—Nous avons encore fait la vérification suivante : Si l'on exécute une friction longitudinale sur un conducteur disposé en circuit, il se produit une orientation des ions, c'est-à-dire un courant, chaque fois que ces ions sont disymétriques. Il en est ainsi pour le fer, corps magnétique; le cuivre, au contraire, à peu près symétrique, fournit un courant insensible. Ces expériences feront l'objet d'un travail spécial.

Les oscillations hertziennes produites à la surface de fils métalliques peuvent être de deux espèces : 1° celles qui ont pour origine l'oscillation d'électrons dont l'axe est parallèle au fil; 2° l'oscillation d'électrons dont l'axe

est perpendiculaire au fil. α, α', α'' représentent les nœuds du premier système; α_1, α'_1, α''_1, les nœuds du second.

Ces deux systèmes se superposent *généralement* comme la figure 26 l'indique, de telle manière que les nœuds du premier système correspondent aux ventres du second. Cependant il résulte des observations de M. Turpain que la longueur d'onde du deuxième système dépend de la capacité du fluide dans lequel le fil est plongé. Circonstance qui nous semble du reste nécessaire.

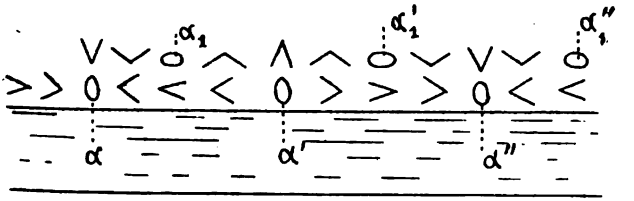


Fig. 26.

Il est inutile de dire qu'il n'existe aucune espèce d'analogie entre la propagation de l'onde hertzienne dans le vide et celles que nous venons de considérer. Nous savons seulement par l'expérience que la propagation de l'énergie électrique à la surface des conducteurs a une vitesse égale à la vitesse de la lumière. Cette particularité a porté les physiciens à conclure à une identité qui n'existe pas.

Il n'existe pas de rayons électromagnétiques ou électrostatiques; ces appellations n'ont aucun sens. Les rayons dans le vide ne sont que des oscillations de l'éther capables de déterminer ces manifestations. On a confondu la cause et l'effet.

Oscillations produites à la surface des fils chargés (1). — Si l'on tend deux fils métalliques parallèlement, l'un d'eux étant en communication avec l'anode, l'autre avec la cathode d'une machine de Holtz, on remarque sur le fil négatif de petites étoiles brillantes. Ces points brillants correspondent à des tensions maxima, qui se traduisent sur le fil positif, par influence, par un accroissement de luminescence vis-à-vis de ces points.

Cette oscillation produite à la cathode est le résultat de la grande mobilité de l'électricité négative; les électrons ne touchent le conducteur que par le sommet du cône tourbillon.

On peut encore reconnaître ces oscillations en disposant au-dessus d'un plateau de résine électrisé positivement une lame métallique. Si l'on saupoudre avec de la poudre de soufre, on remarque que la longueur d'onde est inversement proportionnelle à la distance du tranchant de la lame au plateau.

Asymétrie des pôles. Électrolyse et phénomènes présentés par les tubes à vide. — Ainsi que nous l'avons vu précédemment, le dépôt électrolytique ne peut s'expliquer à l'aide des considérations que nous venons de développer. Toute une série de phénomènes trouve, au contraire, son interprétation si l'on admet, outre le mouvement préexistant, un accroissement de la vitesse des ions au voisinage des pôles et si l'on admet encore que cet accroissement est plus grand au pôle positif qu'au pôle négatif.

---

(1) *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique* (Classe des sciences), p. 260, 1900.

Considérons un conducteur $a\,b$, séparé par une série de tranches (fig. 27), $a\alpha$, $a\beta$, $\beta\gamma$, γb, correspondant au libre parcours des ions, les tranches elles-mêmes étant occupées par les tourbillons moléculaires iodynamiques.

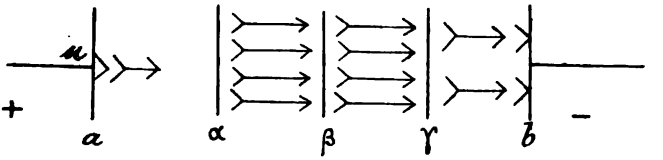


Fig. 27.

Si nous supposons d'abord ces tranches d'égale épaisseur et la vitesse double en $a\alpha$ de ce qu'elle est en γb, un ion suffira pour transporter une quantité d'énergie déterminée de a en α, alors que deux ions seront nécessaires en γb pour transporter cette même énergie. Un électron μ sera donc occupé au pôle positif, deux électrons seront occupés au pôle négatif. Quant aux tranches intermédiaires, où le mouvement de va-et-vient est beaucoup plus lent, elles nécessiteront, par exemple, l'emploi de quatre ions. Dans ces conditions, le conducteur sera en équilibre dynamique et il n'y aura pas de dépôt électrolytique. L'électron μ exécutera deux pulsations, alors que les électrons b n'en exécutent qu'une.

Cette conception est évidemment théorique, car si nous faisons usage d'un électrolyte liquide, il existera le même nombre d'électrons aux deux pôles; donc, au pôle positif, *un* électron sera disponible (fig. 28); il ne tardera pas à être occupé par un ion négatif

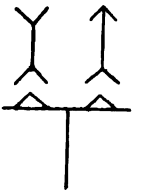


Fig. 28.

ne prenant pas part au courant, si la force électromotrice est suffisante pour enrayer sa quantité de mouvement.

Il existera maintenant un ion positif en excès, lequel, en vertu du mouvement préexistant, gagnera plus ou moins facilement le pôle opposé où il se soudera. S'ils y parviennent tous, l'électrolyse sera dite normale; s'il n'en est pas ainsi, l'électrolyse sera anormale; mais le nombre d'ions acides présents au pôle positif sera nécessairement plus grand que le nombre d'ions positifs présents au pôle négatif, ce que l'expérience vérifie.

Nous voyons, dès lors, la cause de la polarisation des électrodes. Nous voyons également la raison pour laquelle il y a transport de matière vers le pôle négatif; les ions positifs libres, animés de plus grandes vitesses, entraînant les molécules, vont en se dirigeant dans ce sens. De plus, la contradiction entre l'observation et la théorie admise, laquelle implique un mouvement plus rapide des ions négatifs dans l'électrolyse anormale, alors que le mouvement de transport se fait en sens contraire, disparaît. Si la force électromotrice n'est pas suffisante pour fixer les ions négatifs, l'excès de la quantité de mouvement, développée au pôle positif, déterminera encore le déplacement vers la cathode.

Remarquons maintenant que les projections qui émanent de l'anode sont absolument comparables aux projections qui émanent de la cathode, c'est-à-dire aux rayons cathodiques dans des tubes à vide.

Tous ces effets peuvent s'observer facilement en faisant usage de solutions dans la gélatine (1).

---

(1) Ces solutions renfermaient 20 °/₀ de gélatine. La solution de NaCl renfermait 3.25 °/₀ de ce sel. La solution de $CuSO_4$ renfermait 14.6 °/₀ de $CuSO_4 + 5H_2O$.

On peut d'abord observer le transport des ions positifs vers le pôle négatif, en introduisant à la partie inférieure d'un verre à lampe une solution gélatineuse de sulfate de cuivre; lorsqu'elle est coagulée, on dispose à la partie supérieure une solution de gélatine et de sel marin (fig. 29). Deux tubes semblables sont préparés. Dans le premier, on fait passer le courant de douze éléments de Daniel; le second n'est pas soumis au courant. On observe alors, après une quinzaine de jours, que la diffusion du cuivre vers le pôle négatif est notablement plus accentuée dans le tube mis en circuit que dans l'autre.

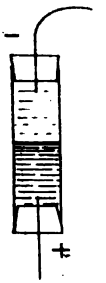


Fig. 29.

On peut encore procéder de la manière suivante : On construit, à l'aide de lames de verre, une cuvette de forme allongée (fig. 30), on y verse d'abord une solution de sel

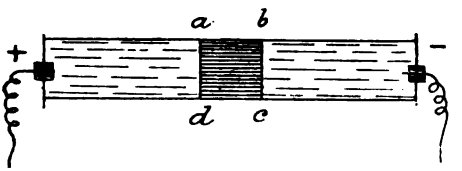


Fig. 30.

marin et de gélatine. Lorsque celle-ci est coagulée, on découpe un parallélipipède *a*, *b*, *c*, *d*, que l'on enlève, et l'on verse dans l'espace vide une solution de sulfate de cuivre et de gélatine. Lorsque le tout est solidifié, on fait

passer le courant comme dans l'expérience précédente, et l'on remarque que la diffusion est plus accentuée en *bc* qu'en *ad*.

Si l'on introduit dans une cuvette en porcelaine (fig. 31) une solution de sulfate de cuivre et de gélatine, sur une épaisseur de 1 centimètre environ, on remarquera que le niveau s'abaisse dans le voisinage du pôle positif et se relève dans le voisinage du pôle négatif, résultat du transport d'un pôle à l'autre.

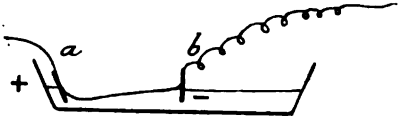


Fig. 31.

Afin de nous rendre encore mieux compte du *souffle* anodique, nous avons introduit, au fond d'une cuvette à glaces parallèles (fig. 32), une solution de gélatine et de

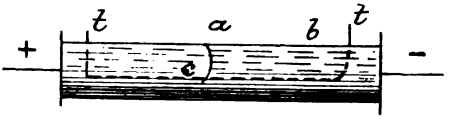


Fig. 32.

sulfate de cuivre. Après la coagulation, elle a été recouverte d'une toile, afin d'éviter une diffusion trop rapide, puis le tout a été recouvert d'une solution de gélatine et de sel marin. On remarqua, après quelques jours, que les ions cuivre sont *soufflés* dans l'espace *ab*. La limite nettement marquée *ac*, indique cette action. On remarque

en *a* un plissement à la surface de la gélatine, qui indique la limite de la projection.

Le *souffle anodique*, dans le phénomène de l'électrolyse, existe donc au même titre que le souffle cathodique dans les tubes à vide et que le souffle ionique ou électronique émanant de presque tous les foyers d'ébranlement de l'éther, et dont nous avons reconnu l'existence à l'aide des figures géométriques prévues par l'hydrodynamique et déterminant notre fluide Γ qui en est le résultat. Si l'anode, dans l'électrolyse, donne lieu à un phénomène semblable, nous pourrons reproduire ces mêmes figures. Il en est réellement ainsi.

Afin de réaliser l'expérience, nous avons coulé au fond d'une cuvette en verre (fig. 33) une solution de sel marin

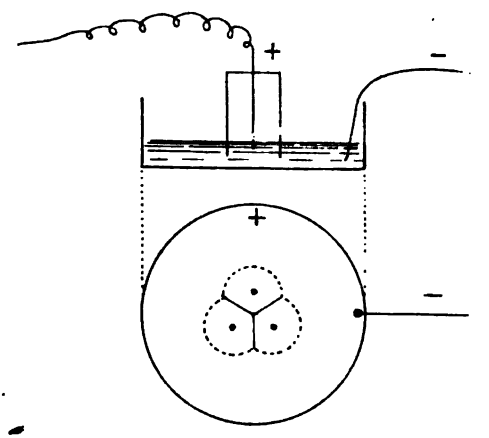


Fig. 33.

et de gélatine sous une épaisseur de 2 ou 3 centimètres; trois fils de platine, réunis entre eux et placés en triangle,

plongent par une de leurs extrémités dans la gélatine; le pôle négatif est placé en un point quelconque. Lorsque la solution est prise, on établit le courant à l'aide d'une douzaine d'éléments de Daniel. On remarque d'abord la production d'un cercle autour de chaque fil. Lorsque ces cercles sont réunis, on voit apparaître les trois droites se coupant en un point, ainsi que la figure l'indique, que l'on observe par transparence et qui s'observent également en relief à la surface d'une manière très déliée.

Les circonférences produites autour du pôle positif ne sont nullement déformées par la cathode. Mais cette dernière est influencée par l'anode. En effet, la cathode creuse dans la gélatine un enfoncement elliptique dont le grand axe est dirigé vers l'anode (fig. 34). *Les électrons polaires anodiques jouent donc le rôle actif.*

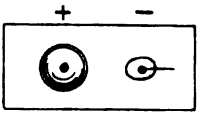


Fig. 34.

Le souffle anodique devant nécessairement déterminer une pression, nous devions la retrouver à l'aide de l'osmomètre. Nous avons donc disposé dans une solution de sulfate de cuivre deux osmomètres munis de membranes de vessie ainsi que l'indique la figure 35. En faisant usage du courant d'une douzaine de Daniel, on voit, après quelques heures, la pression anodique se manifester par un relèvement du liquide dans le tube de l'osmomètre, alors que l'osmomètre négatif accuse une dépression.

Il résulte donc de ceci que l'accroissement de vitesse des ions par le voisinage immédiat des électrons polaires est dû, à l'anode, à une projection; à la cathode, à une succion.

Remarquons encore que l'action commence à se manifester à l'anode qui est l'origine du phénomène.

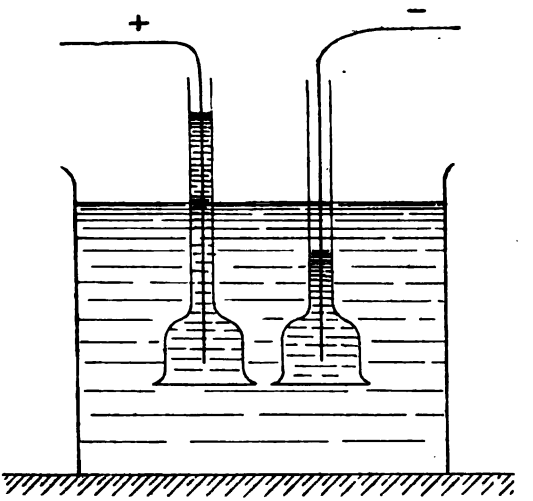


Fig. 35.

Ce sont ces accroissements de vitesse qui déterminent les espaces sombres cathodique et anodique dans des tubes à vide dont nous nous occuperons.

Phénomènes cathodiques. — Les phénomènes cathodiques ont la même origine que l'électrolyse. Il suffit, pour en expliquer les principaux caractères, de substituer aux ions électrolytiques les ions des gaz raréfiés. L'espace $a\alpha$ représentera alors l'espace sombre positif, l'espace $b\gamma$ l'espace sombre de Crookes et les lignes α, β, γ les stries intermédiaires.

Afin de saisir le mécanisme de ce qui va se passer lorsque le vide s'accentue, imaginons un espace occupé

par un milieu discontinu, par exemple de la fumée, et supposons que ce milieu soit frappé un très grand nombre de fois en un temps donné, en un point, par un projectile, *n* fois par seconde. Supposons également que ce même nuage soit frappé sur sa face opposée par un nombre très grand de projectiles *n*, mais une fois par seconde. Il résultera de l'absence de continuité du nuage que celui-ci se déplacera vers le projectile qui est animé de la plus grande vitesse. Dans cette comparaison, le projectile unique représente les ions de l'anode, les projectiles multiples les ions de la cathode et le nuage l'espace occupé par les stries. Donc si le vide s'accroît, nous verrons l'espace de Crookes s'agrandir progressivement.

Lorsque le vide sera devenu suffisant, les ions atteindront la face opposée du tube et les stries disparaîtront. Ce courant d'ions représentera un courant en partie simple (fig. 36). Ce n'est pas ici le lieu d'étudier le mode

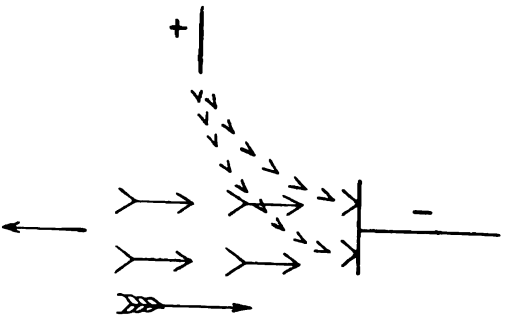


Fig. 36.

de circulation détaillé dans l'ampoule, mais il est probable que les ions de retour ont abandonné toute orien-

tation et par conséquent cessent d'être déviés par l'aimant.

Remarquons encore qu'une partie du courant seulement se propage par ce procédé; l'autre partie se propage vraisemblablement par l'intermédiaire d'électrons libres.

Cependant, ainsi que nous l'avons vu, les électrons subissant l'action des mouvements de l'éther sont réciproquement capables de l'entraîner. Lorsque ce fluide rencontrera l'anticathode, il sera projeté de toutes parts et déterminera la production des rayons X.

Il résulterait des considérations de J.-J. Thomson (mais qui devraient être reprises par la nouvelle théorie), que la masse de l'ion des gaz est toujours la même et notablement plus petite que la masse de l'ion électrolytique, la charge qu'il transporte étant toujours la même. Ces ions portent toujours deux électrons, donc l'énergie qu'ils portent est la même; ainsi que nous l'avons dit dans la première partie, la radioactivité et notre fluide Γ sont la conséquence immédiate de l'iodynamisme.

En résumé, nous pourrons concevoir les projectiles suivants : 1° les ions de l'électrolyse; 2° les ions beaucoup plus petits des gaz raréfiés de J.-J. Thomson; 3° l'éther lui-même; 4° les électrons à l'état de liberté que l'on pourrait comparer aux vortex de vapeur émis par une cheminée de locomotive ou à la foudre globulaire. Il est vraisemblable que le fluide Γ est déterminé par ces dernières projections.

Conception de la matière. — Ainsi que nous l'avons dit plus haut, l'atome monoatomique sera composé d'un bâtonnet capable de se souder, par juxtaposition, à ses deux extrémités, à un second bâtonnet; l'atome bivalent sera

le résultat de la soudure de deux bâtonnets, et ainsi de suite. Mais la soudure des bâtonnets pour constituer l'atome est d'une nature ignorée et d'un ordre différent; toutefois, d'après nous, *ils conservent les caractères du corps simple dont ils émanent.* La transmutation des métaux est donc encore actuellement une chose chimérique. Ce sont ces ions qui transportent la chaleur et l'électricité dans les conducteurs d'après le mécanisme indiqué. Les espaces intermoléculaires seraient occupés par ces ions; c'est la matière radiante, iodynamique.

Afin de faire comprendre dès lors, par une image vulgaire, la conception que nous nous faisons de l'atome, comparons-le par exemple à un fusil à pièces interchangeables, lorsqu'il s'agit d'atomes d'un corps simple déterminé. Ces pièces passent de l'un à l'autre fusil avec une très grande rapidité, de telle manière que chaque fusil est à chaque instant à peu près complet. Mais ces pièces ne s'adaptent qu'à un fusil d'un système déterminé, c'est-à-dire qu'à un atome d'une substance simple déterminée. Dans cette comparaison, les divers atomes de la chimie représentent autant de fusils de systèmes différents.

Chaque molécule constituant un solide sera donc composée par un certain nombre de bâtonnets simples ou composés. Ces systèmes sont soudés les uns aux autres, vraisemblablement par des électrons à tension nulle ou sensiblement nulle, de manière à constituer la molécule physique. Ces bâtonnets seront susceptibles d'arrangements capables de produire les diverses formes cristallines.

Cela étant, considérons par exemple une série de molécules cubiques d'une substance iodynamique et flottant

dans l'atmosphère d'ions (fig. 37). Ces cubes oscilleront autour de leur centre, en vertu des actions calorifiques, et l'amplitude de l'oscillation possible dépendra de la distance des cubes. Or si l'on vient à élever la température, cette distance croîtra progressivement, et il arrivera un moment où une rotation entière deviendra possible. Nous assisterons alors à la fusion.

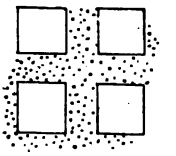


Fig. 37.

Remarquons maintenant que les ions seront presque tous entraînés par les tourbillons ainsi produits. L'iodynamisme diminuera, et le corps sera plus résistant au passage de la chaleur et de l'électricité. Les liquides seront donc formés par des tourbillons plus aniodynamiques.

Si l'on considère des corps ayant des molécules semblables, le même accroissement de volume, depuis le zéro absolu jusqu'à la température de fusion, sera nécessaire pour déterminer celle-ci. Nous avons trouvé que le produit αT était sensiblement constant pour les corps appartenant au même groupe chimique (1).

Pour ce qui concerne les corps aniodynamiques, la fusion sera encore le résultat de l'oscillation des molécules, dont l'amplitude sera croissante avec la température; mais les molécules n'étant plus entourées de leur atmosphère d'ions, la conduction pour la chaleur sera exclusivement produite par les chocs moléculaires.

Dans les gaz, ainsi que nous l'avons vu, il pourra exister l'état iodynamique et l'état aniodynamique.

---

(1) *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique*, 2e sér., t. XLI, mai 1876.

Zéro absolu. — La notion du zéro absolu implique la conception de la matière aniodynamique, celle des gaz à une pression relativement élevée. Dans une substance de cette espèce, l'énergie de rotation de l'*électron* n'entre pas en jeu; des énergies de rotation et de translation d'assemblages d'ions interviennent seules; ce sont celles qui correspondent à l'énergie calorifique. Elles deviennent nulles au zéro absolu pour les substances aniodynamiques.

Mais il en est autrement des substances iodynamiques. L'énergie de l'électron est immuable; si les ions sont de même nom, ils sont capables d'exercer des répulsions réciproques au zéro absolu. Par conséquent, ils pourront constituer par leur ensemble *une espèce* de gaz à cette température limite. Son énergie sera désormais constante. Nous savons que c'est le mouvement des éléments de cette espèce de gaz qui transporte l'énergie électrique avec la plus grande facilité au voisinage du zéro absolu dans les métaux. Le zéro absolu devra donc se définir en disant que *c'est la température à partir de laquelle l'énergie de mouvement devient invariable.*

Au zéro absolu, lorsque le *courant* s'établit, les ions, simplement maintenus à distance par les mouvements de giration, transmettent l'énergie électrique, à peu près comme le ferait un arbre de transmission, chaque électron représentant un manchon d'accouplement (fig. 38).

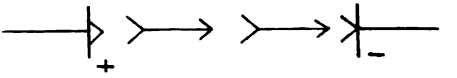


Fig. 38.

Les nébuleuses sont vraisemblablement composées par cette substance iodynamique.

Spectre. — Dans les gaz, le bâtonnet se comporte comme un tube sonore, capable de fournir une série de sons déterminés lorsqu'il est devenu iodynamique sous l'action de la décharge électrique ou d'un phénomène chimique. Les sons les plus aigus sont les plus difficiles à réaliser. Le courant électrique et l'énergie développée au moment de la combinaison pourront être comparables au coup de marteau qui détermine la vibration d'un diapason. La chaleur seule ne suffit pas pour rendre les gaz iodynamiques; leur pouvoir absorbant ou émissif sera donc faible. Mais si la couche gazeuse est très épaisse, des traces d'iodynamisme seront suffisantes pour produire une absorption élective. Remarquons encore qu'il résulte de ces considérations que nous verrons, en général, la complexité du spectre s'accroître avec la valence.

La longueur du bâtonnet déterminera la longueur d'onde de la raie fondamentale, laquelle est d'autant plus petite que le bâtonnet est plus court. Or, ici se pose une question au sujet des rayons X. Les observations de J.-J. Thomson montrent que l'ion en jeu dans les tubes à vide possède une masse environ dix fois plus petite que l'ion normal; nous pourrions donc attribuer au bâtonnet une longueur dix fois plus petite. S'il en est ainsi, il ne pourra vibrer que pour une longueur d'onde environ dix fois plus faible, ce qui serait réalisé, et, de plus, d'accord avec l'estimation de la longueur d'onde possible des rayons X.

Lorsque nous connaîtrons la vitesse de propagation des rayons X, la question sera résolue. Si elle est égale à la vitesse de la lumière, ce sera la dernière explication qu'il faudra adopter; si leur vitesse se rapproche de la vitesse de propagation des rayons cathodiques, ce sera l'hypothèse que nous avions proposée qui prévaudra.

Dans les solides et dans les liquides, les électrons, se trouvant très rapprochés, exerceront des actions réciproques, variables avec la position à chaque instant changeante de l'élément. Celui-ci, par suite de l'irrégularité de ces mouvements, fournira toutes les longueurs d'onde possibles, c'est-à-dire le spectre continu.

La *phosphorescence* est le résultat de l'ionisation des molécules composées sous l'action des rayons lumineux, laquelle ionisation entraîne la production d'actions chimiques et l'émission de la lumière.

Tension superficielle. — La surface des liquides semble être dans un état d'ionisation assez avancé. S'il en est ainsi, la surface de ces corps sera comparable à un réseau de conducteurs électrisés par influence et s'attirant réciproquement. L'eau, qui est le plus iodynamique des liquides, a la plus forte tension superficielle.

Si nous introduisons sur la surface des liquides des ions d'une autre nature, donc différemment orientés, il pourra en résulter une variation considérable de cette force, qui pourra même devenir négative, ainsi que l'a montré notre confrère, M. Van der Mensbrugghe.

Asymétrie électrostatique des pôles. — Afin de le montrer, nous avons suspendu deux sphères de cuivre d'environ $1^{cm},5$ de diamètre et réunies par une tige d'ébonite, par deux fils conducteurs f et f'. Deux sphères identiques fixes S et S′ sont placées à quelques millimètres des premières (fig. 36).

Si l'on met les fils f et f' en communication avec une machine de Holtz, au moment où l'on retire l'excitateur

afin de communiquer l'énergie électrique à l'appareil, on remarque une légère répulsion des sphères électrisées négativement.

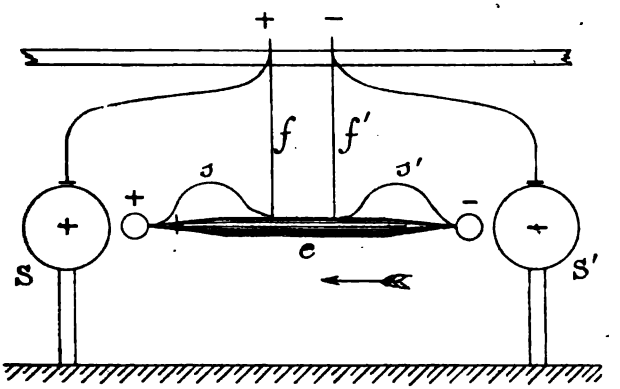


Fig. 39.

Afin qu'on ne puisse attribuer le fait à une erreur expérimentale, il suffit de renverser les pôles.

L'observation se fait aisément en plaçant le réticule d'une lunette tangentiellement à une des sphères mobiles. Si l'on continue à électriser, l'aiguille subit une série d'oscillations d'amplitudes variables.

Donc au moment de l'électrisation, l'électricité négative exerce une action répulsive plus grande sur l'électricité négative que l'électricité positive sur l'électricité positive.

Sens du courant terrestre. — Si l'on suppose que la Terre constituait à l'origine un tourbillon au sein duquel flottaient les ions, nous voyons que les choses se sont passées comme si l'on avait introduit dans un tourbillon

liquide de petites flèches, lesquelles ne tardent pas à s'orienter en général de telle manière que la pointe indiquera une direction opposée au sens du mouvement du tourbillon. Le courant terrestre sera donc dirigé en sens inverse du mouvement de rotation de la Terre.

Il est vraisemblable que les variations qui s'observent actuellement sont, dans certains cas, dues à des frottements résultant de mouvements des couches cencentriques.

Notre expérience de l'induction par friction longitudinale est d'accord avec cette interprétation. Le mouvement de la surface frottante, pour un fil de fer, est dirigé du pôle positif vers le pôle négatif.

La surface du globe terrestre aurait donc une vitesse de rotation très légèrement supérieure à la vitesse de rotation des couches magnétiques profondes. De plus, l'axe de rotation de la surface intérieure décrirait un cône de révolution autour de l'axe de rotation de la masse superficielle. L'axe de rotation de la masse centrale traverse la surface du globe au point correspondant au pôle magnétique. Telle serait la cause de la variation de position de ce pôle.

L'*allongement subi par les fils parcourus par des courants* est la conséquence immédiate de notre hypothèse; en effet, les ions en mouvement tendant à s'orienter dans le sens du courant, les chocs qui en résultent suivant cette direction tendront à écarter les éléments dans le sens de la longueur.

Origine de l'électricité atmosphérique. — Si le tourbillon électrique engendre le tourbillon aérien, on peut se demander si réciproquement le tourbillon aérien n'engendre pas de tourbillon électrique. Son origine première se trouverait donc dans l'existence des vents

alizés. S'il en était ainsi, nous aurions l'explication de l'électricité atmosphérique, laquelle, se développant principalement dans le voisinage de l'équateur, se reconstituerait aux pôles sous forme d'aurore polaire. Elle parviendrait dans ces régions par le milieu iodynamique des hautes régions de l'atmosphère.

Nous avons déterminé un tourbillon dans un manchon en verre à la partie supérieure duquel se trouve un moulinet tournant très rapidement; à la partie inférieure se trouvait de la poudre de lycopode. On remarque alors que la poudre placée au fond du vase prend l'électricité positive, et le tourbillon, l'électricité négative.

Conclusion. — Les éléments matériels assimilés jusqu'à présent à de petites sphères doivent, au contraire, être considérés comme de longs filaments très déliés.

Ce que nous appelons électricité n'est qu'un cas particulier d'un phénomène beaucoup plus général, correspondant à certaines dimensions du tourbillon, lequel semble être l'origine de la nature animée et inanimée.

Lorsque le tourbillon affecte les dimensions colossales des nébuleuses, il donne naissance aux mondes, ainsi que le disait déjà Zenger; des dimensions plus petites correspondent aux cyclones et aux mouvements tournants de l'atmosphère; des dimensions relativement restreintes, mais tangibles, déterminent les apparences offertes par l'électricité statique.

Si nous pénétrons dans le monde des atomes, nous voyons d'abord apparaître le tourbillon électro-magnétique; la conception d'un ordre de tourbillons de dimensions plus petites nous fournirait l'interprétation de l'attraction

newtonienne, et si nous poussions plus avant encore, peut-être y trouverions-nous l'origine de la vie, non seulement dans ses rapports directs avec la matière tangible, mais dans ses manifestations psychiques désignées sous le nom d'immatérielles. Ces deux dernières manifestations auraient pour origine les éléments du bâtonnet lui-même.

En faisant usage de cette hypothèse, il est possible de traiter les problèmes de l'électricité par l'application de la mécanique rationnelle, ainsi que cela se fait déjà pour la lumière et pour la chaleur, sans l'intervention d'une conception vague et mystérieuse : celle de l'électricité. Il y aura probablement lieu de modifier des détails de cette vue d'ensemble lorsqu'on connaîtra la mécanique du tourbillon, mais il était utile d'appeler l'attention des physiciens sur l'urgence qu'il y a de faire rentrer les phénomènes électriques dans un cadre analogue à celui de la chaleur et de la lumière.

—

Sur la cause de la direction du clivage des phyllades et des schistes; par W. Spring, membre de l'Académie.

J'ai montré, dans un travail qui remonte déjà à quelques années (*), que la compression seule ne suffit pas pour provoquer la texture schisteuse des roches ou de certains corps.

(*) *Sur l'origine de la fossilité des phyllades et des schistes* (Bull. de l'Acad. roy. de Belgique, 3e sér., t. XXXV, pp. 31-34, 1898).

Quand on soumet à une pression égale en tous sens (pression hydrostatique) la poudre *homogène* d'un corps quelconque, on obtient invariablement une masse compacte, plus ou moins soudée, suivant le degré de plasticité de la matière, mais sans *texture schisteuse*. Si, au contraire, la matière manque d'*homogénéité*, il se forme vraiment des masses schisteuses d'autant plus parfaites que la matière a pu mieux s'écouler, se laminer, sous l'action de la pression.

J'ai signalé aussi, dans le travail auquel je fais allusion, la différence de composition que l'on observe réellement à la surface des feuillets de schistes et dans leur profondeur : la surface des schistes noirs que j'ai examinés était plus riche en carbone, de près d'un tiers, que la profondeur. J'ai donc cru pouvoir regarder les sédiments comme divisés, dès leur origine, en couches de composition différente, l'origine de cette différence devant provenir de l'inégalité de la précipitation des matières humiques dans les moments d'insolation et d'obscurité.

Toutefois, cette manière de voir rencontrait une difficulté capitale dans la disposition actuelle des roches schisteuses. En effet, le dépôt des matières humiques ayant dû avoir lieu parallèlement au plan de l'eau, la direction de la schistosité devrait se trouver toujours parallèle à la stratification, tandis qu'elle paraît en être indépendante. Mon travail était donc incomplet : il laissait ouverte une question fondamentale; il me sera permis de lui donner, à présent, la suite déjà annoncée, du reste, à la fin de la première note.

*
* *

J'ai vérifié, en premier lieu, que l'interposition de matières humiques entre des lames d'argile empêchait celles-ci de se souder. A cet effet, j'ai versé, au fond d'une cuvette de porcelaine, successivement, de l'eau tenant de l'argile délayée en suspension et de l'eau de tourbière, attendant, chaque fois, que la dessiccation fût presque complète. La masse feuilletée ainsi obtenue a été soumise à la compression entre deux plateaux de fer dans un appareil à vis. Elle s'est étalée en largeur en conservant tous ses feuillets et elle a fourni un produit *clivable*, imitant très bien la texture schisteuse; la solidité des feuillets laissait cependant à désirer. Un contre-essai, fait au moyen de couches d'argile superposées sans intercalation de matières carbonées, a conduit, dans les mêmes conditions, à une lame homogène, non schisteuse.

Il est donc prouvé que les matières carbonées, humiques, empêchent l'argile de faire prise sur elle-même et qu'elles sont par conséquent favorables à la production de la texture schisteuse.

*
* *

En deuxième lieu, j'ai disposé des feuillets alternants d'argile et de matières humiques presque secs, à plat, horizontalement, dans un compresseur carré dans le fond

duquel était pratiquée une fente de quelques millimètres de largeur et d'une longueur égale au côté du piston du compresseur. En donnant la pression, il est passé par la fente une *bande d'argile schisteuse*, dans laquelle la direction des feuillets se trouvait parallèle à celle du mouvement et, par conséquent, *perpendiculaire* à la direction qui leur avait été donnée à l'origine.

Cette expérience a été répétée également avec des lames de plomb graissées, superposées. La direction de ces lames est devenue aussi perpendiculaire à la première.

On voit donc que la direction du clivage d'une masse schisteuse ne dépend immédiatement ni de la disposition primitive des feuillets hétérogènes ni même de la direction de la pression : elle est liée, au contraire, directement à celle du mouvement que la matière est obligée de suivre sous l'effort de la compression.

*
* *

On doit donc regarder la texture schisteuse comme ne devant pas son origine exclusivement à une compression de la matière. L'attraction des particules comprimées n'a pas lieu d'abord dans la direction de la pression, comme plusieurs expérimentateurs l'ont pensé, pour devenir finalement perpendiculaire à celle-ci lorsque la pression a dépassé une certaine limite.

La fissilité, ou le clivage, d'une masse formée par compression est la conséquence d'un défaut d'homogénéité de la matière. Les diverses substances se soudent plus

ou moins facilement sous forte pression. Si l'on comprime un mélange hétérogène, il se formera une masse également hétérogène au point de vue de la solidité. Alors, si les circonstances permettent un certain laminage, ou un écoulement même de courte durée, l'orientation des régions de solidité différente se fera parallèlement à la direction de l'écoulement et la texture schisteuse sera réalisée.

La nature des matières causant le *défaut d'homogénéité* peut être quelconque; il s'ensuit nécessairement que la schistosité ne sera pas le propre d'une formation pétrographique déterminée : elle se rencontrera dans les formations plutoniennes aussi bien que dans les formations neptuniennes et elle ne devra vraiment faire défaut que dans les terrains qui se caractérisent par une homogénéité particulière, ou par l'absence de matières plastiques alors même que la compression n'aurait pas manqué.

—

Phénomènes périodiques observés, pendant l'hiver 1901-1902, à Grivegnée; par F. Folie, membre de l'Académie.

Pendant l'hiver actuel, les violettes et les pensées n'ont cessé de fleurir depuis décembre jusqu'à ce jour; un muret est actuellement en fleurs; la clématite violette est très avancée; les rosiers hybrides ont conservé leurs feuilles dans les terres un peu argileuses; beaucoup d'arbustes bourgeonnent. Malgré les gelées assez intenses

de décembre, une verveine, sous l'abri de la neige, a fort bien passé l'hiver jusqu'à présent; elle est, du reste, la seule du parterre qui ait résisté.

Je viens d'apprendre que, le 30 décembre, il y avait encore des roses en boutons à Forest.

Le 31 décembre, j'ai vu voler la chauve-souris au bois de Kinkempois. On l'a également aperçue à Liége le 25 janvier.

Expériences sur l'influence des solutions salines concentrées sur les propriétés de la Levure de bière; par L. Lepoutre.

L'an dernier, M. Ch. Clerfeyt a décrit dans le *Bulletin* de l'Académie (1) les effets produits chez trois races de Levure de bière par la culture dans des solutions salines concentrées. Il était arrivé à cette conclusion que les microbes « peuvent s'accoutumer aux matières salines non seulement au point de vue de la pression osmotique, mais qu'ils sont aussi impressionnés par la nature chimique des sels ».

L'auteur n'avait pas recherché si les modifications ainsi provoquées peuvent retentir par la suite sur la vie de la Levure cultivée dans son milieu ordinaire, le moût de bière.

Sept des anciennes cultures de M. Clerfeyt étaient depuis près de deux ans conservées au laboratoire de botanique dans des liquides dont la pression osmotique était

---

(1) *Bulletin de l'Académie royale de Belgique* (Classe des sciences), p. 337, 1901.

d'environ 60 et 80 atmosphères. Je me suis proposé de comparer les levures ainsi cultivées avec les mêmes races mises en culture à la même époque dans du moût de bière.

Les cultures en question avaient été faites dans le milieu suivant :

Eau distillée	1,000 c. c.
Phosphate bipotassique	0gr.5
Phosphate d'ammoniaque	0.5
Sulfate de magnésie	0.2
Saccharose	20.0
Peptone	0.1
Acide tartrique	0 5

M. Clerfeyt y avait ajouté :

Numéros d'ordre.	RACE DE LEVURE.	NATURE DU SEL INTRODUIT.	QUANTITÉ de sel °/₀.	Valeur approximative de la pression osmotique en atmosphères.
II	Levure de Burton.	Azotate de sodium.	12.618	60
III	Id.	Azotate de potassium.	20.385	80
IV	Id.	Chlorure de potassium.	10.524	60
V	Id.	Id.	14.130	80
VI	Id.	Chlorure de sodium.	11.302	80
VIII	Levure de Docq.	Chlorure de potassium.	10.524	60
IX	Id.	Chlorure de sodium.	11.302	80

Les levures conservées dans les solutions salines concentrées avaient été rajeunies dans du moût de bière, en même temps que les deux cultures types des deux races expérimentées. Comme une minime parcelle des dépôts avait été introduite pour ensemencer les matras contenant ce moût, on ne peut pas attribuer une influence directe à la petite quantité de matière saline emportée par le fil de platine. Au reste, elle eût été réduite à une dose tout à fait homéopathique dans les cultures définitives. Le moût qui a servi à celles-ci avait cette composition :

Densité à 15° C.	1.03
Extrait dans 100 c. c.	7gr.76
Maltose.	6.48
Acidité en SO^4H^2 par litre à la phénolphtaléine.	0.994

Le moût était renfermé dans des fioles coniques très plates, dites de Gayon, de 900 centimètres cubes de capacité; elles étaient remplies de telle sorte que la surface exposée à l'air fût minime et égale pour tous les matras; ils furent stérilisés à l'autoclave.

L'ensemencement eut lieu le 21 mai avec 2 centimètres cubes du moût de bière dans lequel on avait rajeuni chacune des levures. Les matras furent placés dans une cave où la température a varié de 11° à 13°,5 C.

Le 29 mai, la fermentation était commencée.

Voici l'ordre dans lequel elle s'est établie : VI, VIII, III, II, IV, I, VII, IX, V.

Le 11 juin, elle était terminée et l'on a procédé à l'analyse des bières ainsi obtenues. Le tableau I suivant en donne les résultats :

TABLEAU I.

NUMÉROS des matras.	ORIGINE DES LEVURES.	EXTRAIT RÉEL.	ALCOOL %.	ATTÉNUATION RÉELLE %.	ACIDITÉ en SO^4H^2 par litre.	CASSURE.
I	Levure de Burton type	2.58	2.9	66.7	1.065	Bonne.
II	Levure de Burton cultivée dans l'azotate de sodium à 60 atmosphères	2.70	2.5	65.2	1.210	Id.
III	Levure de Burton cultivée dans l'azotate de potassium à 80 atmosphères	2.95	2.4	64.9	1.295	Id.
IV	Levure de Burton cultivée dans le chlorure de potassium à 60 atmosphères	2.92	2.6	62.3	1.113	Id.
V	Levure de Burton cultivée dans le chlorure de potassium à 80 atmosphères	2.99	2.5	61.4	1.186	Très bonne.
VI	Levure de Burton cultivée dans le chlorure de sodium à 80 atmosphères	2.61	2.7	66.3	1.162	Bonne.
VII	Levure Docq type	2.66	2.8	65.7	1.089	Pas très net'e.
VIII	Levure Docq cultivée dans le chlorure de potassium à 60 atmosphères	2.68	2.7	65.4	1.065	Assez bonne.
IX	Levure Docq cultivée dans le chlorure de sodium à 80 atmosphères	2.68	2.7	65.4	1.040	Bonne.

TABLEAU II.

NUMÉROS des matras.	ORIGINE DES LEVURES.	EXTRAIT RÉEL.	ALCOOL %.	ATTÉNUATION RÉELLE %.	ACIDITÉ en SO^4H^2 par litre.	CASSURE.
I	Levure de Burton type	2.14	2.9	70.9	1.234	Bonne.
II	Levure de Burton cultivée dans l'azotate de sodium à 60 atmosphères	2.25	2.7	69.4	1.403	Id.
III	Levure de Burton cultivée dans l'azotate de potassium à 80 atmosphères	2.71	2.3	63.2	1.694	Id.
IV	Levure de Burton cultivée dans le chlorure de potassium à 60 atmosphères	2.40	2.7	67.4	1.524	Id.
V	Levure de Burton cultivée dans le chlorure de potassium à 80 atmosphères	2.89	2.4	60.7	1.532	Très bonne.
VI	Levure de Burton cultivée dans le chlorure de sodium à 80 atmosphères	2.30	2.7	68.7	1.548	Bonne.
VII	Levure Docq type	2.22	2.8	69.6	1.597	Pas très nette.
VIII	Levure Docq cultivée dans le chlorure de potassium à 60 atmosphères	2.26	2.7	69.3	1.403	Assez bonne.
IX	Levure Docq cultivée dans le chlorure de sodium à 80 atmosphères	2.28	2.6	69.0	1.348	Bonne.

Afin de vérifier les résultats, une seconde expérience de fermentation a été faite dans les mêmes conditions que la première. L'analyse du moût a donné :

Densité à 15° C.	1.028
Extrait dans 100 c.c.	7gr,37
Maltose dans 100 c.c.	5.83
Acidité en SO^4H^2 par litre	0.920

La mise en fermentation a été faite le 30 juin; la température a varié de 12° à 13°,5. La fermentation, commencée dès le 24, s'est établie dans l'ordre suivant : VI, VII, VIII, II, V, IX, III, I, IV.

Le 8 juillet, elle était achevée. Le tableau II donne les résultats de l'analyse des bières.

L'examen des deux tableaux montre à l'évidence que les effets des solutions salines concentrées se faisaient encore sentir presque deux années plus tard.

1° La quantité d'alcool produite par les levures adaptées aux solutions salines concentrées est moindre que dans les mêmes races qui n'ont point subi cette influence. Le pouvoir d'atténuation des levures adaptées a donc diminué.

2° Pour une même levure adaptée à des solutions salines identiques, mais de concentrations différentes, le taux en alcool diminue avec la concentration du milieu; telle la levure de Burton adaptée aux solutions de KCl à 60 et 80 atmosphères.

3° Pour une même concentration des milieux de culture, les quantités d'alcool produites par les levures qui y sont adaptées varient avec la nature des sels. Ainsi la levure de Burton adaptée aux solutions de KCl, NaCl, $KAzO^3$, à 80 atmosphères, et KCl et $NaAzO^3$, à 60 atmosphères, n'a pas formé la même proportion d'alcool.

4° L'acidité des bières formées par la levure Docq adaptée aux solutions salines est moindre que celle des bières fermentées par la levure type. Au contraire, l'acidité des bières obtenues par les levures de Burton adaptées est plus forte que celle des bières de la levure type.

La cassure de la bière se rattache à des phénomènes analogues à ceux qui déterminent l'agglutination des bactéries et qui intéressent à la fois les propriétés du milieu et celles des levures. Pour la levure Docq, habituée à vivre dans des eaux contenant des doses moyennes de carbonate de chaux, la cassure a été améliorée par la culture dans des solutions de chlorures de sodium et de potassium. La levure de Burton a paru moins sensible à cette influence sur la cassure. Serait-ce un effet, un caractère acquis par sa culture déjà ancienne dans des eaux fortement séléniteuses, celles du Trent?

Gembloux, laboratoire de botanique
de l'Institut agricole de l'État.

—

Étude du sulfate uranique et du sulfate uraneux (1); par le Dr W. Oechsner de Coninck, professeur à l'Université de Montpellier.

I. J'ai électrolysé le sulfate uranique, en me plaçant dans les mêmes conditions que pour l'azotate (2).

Le tube en U contenant la solution était plongé dans un cristallisoir plein d'eau; il s'est d'abord déposé de l'hydrate jaune, $U^2O^3,2H^2O$, adhérent à la lame néga-

(1) Institut de chimie de la Faculté des sciences de Montpellier.

(2) Voy. *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique* (Classe des sciences), n° 5, mai 1901.

tive. Au bout d'un certain temps, le liquide contenu dans la branche négative se trouble, et il se forme un dépôt vert olive, constitué par de l'oxyde vert et par un peu de sulfate basique.

Dans une autre série d'expériences, le tube en U a été retiré du cristallisoir plein d'eau. L'échauffement s'est produit, et il s'est déposé de l'oxyde noir U^4O^5. J'ai filtré la solution; le filtratum a été électrolysé, mais le tube en U a été de nouveau refroidi, et il ne s'est formé que de l'hydrate jaune.

II. *Action des radiations violettes sur le sulfate uranique.* — Le sel a été dissous dans l'eau, de manière à former une solution de concentration moyenne, puis celle-ci a été additionnée d'alcool à 85° et exposée à la lumière. Il s'est déposé bientôt du sulfate uraneux, suivant la réaction bien connue d'Ebelmen. Mais je ferai observer que ce sel était mélangé avec une petite quantité de sulfate basique.

Le tout a été abandonné au soleil, dans un châssis fermé par un verre violet : il s'est d'abord produit un dépôt violacé (hydrate d'oxyde uranoso-uranique), puis le dépôt est devenu complètement noir et renfermait l'oxyde U^4O^5.

En lumière indigo, les phénomènes se sont produits à peu près de la même manière.

En lumière diffuse, les solutions hydro-alcooliques de sulfate uranique n'ont rien laissé déposer. Ce n'est qu'au bout de six mois que j'ai pu observer la formation d'une très petite proportion de sulfate uraneux.

III. *Électrolyse du sulfate uraneux.* — J'ai électrolysé ce sel dans les mêmes conditions que le sulfate uranique, et j'ai obtenu exactement les mêmes résultats, ce qui montre bien que, sous l'influence du courant électrique, la liqueur a été oxydée.

IV. J'ai déterminé la solubilité du sulfate uraneux dans quelques milieux :

1) *Acide sulfurique étendu* (SO^4H^2 : 1 vol. ; H^2O : 4 vol.).

A + 10°,9, 1 partie du sulfate uraneux cristallisé se dissout dans 6.42 parties du mélange.

A + 11°,7, 1 partie du sulfate uraneux se dissout dans 6.36 parties du mélange.

A + 9°, 1 partie du sulfate uraneux se dissout dans 6.5 parties du mélange.

A + 10°, 1 partie du sulfate uraneux se dissout dans 6.45 parties du mélange.

2) *Acide bromhydrique étendu* (HBr saturé : 1 vol ; H^2O : 4 vol.).

A + 14°,2, 1 partie du sulfate uraneux se dissout dans 4.23 parties du mélange.

A + 15°, 1 partie du sel se dissout dans 4 parties du mélange.

3) *Acide acétique étendu* ($C^2H^4O^2$ + aq. : 1 vol ; H^2O : 4.5 vol.).

A + 14°,4, 1 partie du sel se dissout dans 4.3 parties du mélange.

A + 15°,5, 1 partie du sel se dissout dans 4.1 parties du mélange.

4) *Acide acétique étendu* ($C^2H^4O^2$ + aq. : 1 vol. ; H^2O : 2 vol.).

A + 15°, 9, 1 partie du sel se dissout dans 3.85 parties du mélange.

A + 16°,5, 1 partie du sel se dissout dans 3.72 parties du mélange.

OUVRAGES PRÉSENTÉS.

Delacre (*Maurice*). Recherches sur les isomérisations de la pinacone et de ses dérivés. Gand, 1901 ; in-8° (5 p.).

Lonay (*Alex.*). L'agronométrie, spécialement dans ses rapports avec la géologie. Mons, 1901 ; extr. in-8° (11 p.).

Vande Walle. Rapport sur les moyens pratiques de destruction des cadavres des animaux contaminés grands et petits, au point de vue de l'hygiène publique. Bruxelles, 1900 ; extr. in-8° (6 p.).

Moreau (*Louis*). Étude au point de vue belge des moyens d'assurer l'isolement efficace des malades atteints d'affections contagieuses. Bruxelles, 1901 ; extr. in-8° (20 p.).

Verstraeten (*C.*). Conférences de la Société de médecine publique et de topographie médicale faites à Alost. Bruxelles, 1901 ; extr. in-8° (10 p.).

Quintin (*F.*). Rapport sur les causes d'insalubrité dans les petites villes et les communes rurales en Belgique. Bruxelles, 1901 ; extr. in-8° (18 p.).

BRUXELLES. *Commission de la « Belgica »*. Expédition antarctique belge. Résultats du voyage du S. Y. « Belgica » en 1897-1898-1899, sous la direction de A. de Gerlache de Gomery. Rapports scientifiques : Astronomie, étude des chronomètres, 1re et 2e parties : par G. Lecointe. Anvers, 1901 ; in-4°.

Ministère de l'Intérieur et de l'Instruction publique. Statistique médicale de l'armée belge, 1900.

LIÉGE. *Institut botanique de l'Université*. Archives, vol. III, 1901.

MONS. *Société des sciences, des arts et des lettres*. Mémoires, tome III, 1901.

ACADÉMIE ROYALE DE BELGIQUE

BULLETIN

DE LA

CLASSE DES SCIENCES

1902. — N° 3.

Séance du 1er mars 1902.

M. Éd. Van Beneden, directeur.

M. le chevalier Edm. Marchal, secrétaire perpétuel.

Sont présents : MM. G. Dewalque, Éd. Dupont, C. Malaise, F. Folie, Jos. De Tilly, Ch. Van Bambeke, Alfr. Gilkinet, G. Van der Mensbrugghe, W. Spring, Louis Henry, M. Mourlon, P. De Heen, C. Le Paige, F. Terby, Léon Fredericq, J. Neuberg, A. Lancaster, A.-F. Renard, L. Errera, Julien Fraipont, *membres;* Ch. de la Vallée Poussin, *associé;* Maurice Delacre, Pol. Francotte, Ch.-J. de la Vallée Poussin et Paul Pelseneer, *correspondants.*

MM. Brialmont, Crépin, Mansion et Lagrange motivent par écrit leur absence.

CORRESPONDANCE.

—

La Classe prend notification, sous l'impression d'un profond sentiment de regret, de la mort de l'un des correspondants de sa Section des sciences mathématiques et physiques, M. François Deruyts, décédé à Liége le 23 février dernier.

M. le Directeur rappelle combien le défunt avait su acquérir, autant par son caractère que par sa science, l'estime et la sympathie de ses confrères.

Il remercie M. Le Paige de l'initiative qu'il a prise, à titre d'ami et de professeur du défunt, de parler aux funérailles; il propose l'impression de son discours dans le *Bulletin* de la séance.

M. le Secrétaire perpétuel exprimera officiellement à la famille Deruyts les condoléances de l'Académie.

— M. le Ministre de l'Intérieur et de l'Instruction publique, M. le Ministre de l'Industrie et du Travail et M. le Ministre de l'Agriculture envoient respectivement, pour la Bibliothèque de l'Académie, un exemplaire des ouvrages suivants :

Rapport sur la mission confiée à M. Henseval pour l'étude de l'utilisation des produits de la pêche;

Bibliographia geologica; par Michel Mourlon et G. Simoens, série B, tome IV;

Monographie agricole de la région des dunes.

— Remerciements.

— Hommages d'ouvrages :

1° *Sur un exemplaire monstrueux de* Polyporus sulfureus (Bull.) Fries; par Ch. Van Bambeke;

2° *Recueil de l'Institut botanique* (Université de Bruxelles), publié par L. Errera, tome V;

3° *Observatoire royal de Belgique. Annuaire météorologique pour 1902*, publié par les soins de A. Lancaster;

4° a) *Le sous-sol de Bruxelles au point de vue du projet de jonction des gares du Nord et du Midi;* b) *Sur la découverte de galène dans le sol du massif primaire du Brabant;* c) *Des voies nouvelles de la géologie belge;* d) *Discours prononcé aux funérailles d'Émile Delvaux;* e) *La géologie au Congrès international d'hygiène, tenu en 1901;* f) *Sur la genèse de la* Bibliographia geologica; par M. Mourlon;

5° *Notice biographique sur Raymond Storms;* par A. Renard;

6° *Traité de chimie analytique*, tome III, 4e édition; par C. Blas;

7° *Sur les rapports entre la dissociation et la conductibilité thermique des gaz;* par Robert Goldschmidt;

8° *Le béton armé et ses applications* (2e édition); par Paul Christophe;

9° *Bulletin de l'Institut chimique et bactériologique de l'État, à Gembloux*, nos 70 et 71; par A. Petermann;

10° a) *Éloge du Dr Lequime;* b) *Théorie nouvelle de la maladie du sommeil;* par le Dr Vanden Corput.

— Remerciements.

— La Classe accepte le dépôt dans les archives d'un billet cacheté de M. Ch. Lagrange, en date du 28 février et portant en suscription :

I. Sur l'infiniment petit absolu :

1° *Premier terme* de la grandeur ou *terme limite* [en

géométrie, élément commun (au lieu du simple *point* ou *zéro*) entre la tangente et la courbe];

2° Théorème du passage à la limite.

II. Mécanique rationnelle : sur un cas d'impossibilité de l'équilibre.

— L'Académie royale de médecine de Belgique envoie son programme des concours ouverts en 1902-1905.

— Travaux manuscrits à l'examen :

1° *De la genèse des liquides amniotique et allantoïdien. Cryoscopie et analyses chimiques;* par Léon Jacqué. — Commissaires : MM. L. Fredericq et V. Masius;

2° *Contribution à l'étude du rhizomorphe de l'*Armillaria mellea Vahl.; par Jules Goffart, docteur en sciences naturelles. — Commissaires : MM. Gravis, Van Bambeke et Gilkinet;

3° *Sur la théorie des parallèles et le postulatum d'Euclide;* par Edmond Bordage, licencié ès-sciences, à Saint-Denis (île de la Réunion). — Commissaire : M. Mansion.

4° *Mémoire sur le galvanisme;* par Hubert Hanosset, à Liége. — Commissaire : M. P. De Heen.

Discours prononcé aux funérailles de M. François Deruyts, correspondant de la Classe des sciences (1), par C. Le Paige, membre de l'Académie.

C'est une tâche douloureuse qui m'incombe de venir, au nom de l'Académie royale de Belgique, dire un dernier adieu à un confrère aimé entre tous, enlevé dans la

(1) Les funérailles ont eu lieu à Liége le 26 février 1902.

pleine force de la jeunesse à une science qu'il avait cultivée avec un incomparable succès.

François Deruyts était, pour moi, non seulement le confrère : il avait été l'élève, le collaborateur, le collègue, et, malgré la différence des âges qui ne semblait pas me destiner à la mission que je remplis, l'ami toujours dévoué, toujours affectueux. Je veux oublier un instant ces souvenirs trop émouvants pour vous rappeler bien rapidement les travaux qui l'avaient appelé dans notre Compagnie.

Sans doute, ce n'est pas le moment d'en faire l'analyse; ce que j'en voudrais retenir, c'est l'ampleur, c'est l'harmonieuse économie.

Au sortir de l'Université, on nous l'a dit déjà, notre jeune confrère présente au concours universitaire son remarquable *Mémoire sur la théorie de l'involution et de l'homographie unicursale* : c'est là qu'il faut chercher l'origine, le germe de toutes ses recherches ultérieures. En pleine possession des ressources de l'analyse, maniant avec une facilité extrême la conception féconde de ce que l'on a appelé les hyperespaces, François Deruyts résolvait comme en se jouant les problèmes les plus compliqués de la détermination des éléments singuliers dans les involutions d'ordres quelconques. Où d'autres, et non les moindres, avaient fait appel aux vérités les plus abstraites de l'analyse numérique, notre confrère appliquait de simples identités, des relations récurrentes élémentaires, des propriétés évidentes des déterminants. Il avait la vue claire, comme intuitive, des espaces à un nombre quelconque de dimensions; il se mouvait à l'aise dans ce milieu fait d'abstraction, et ses démonstrations tenaient souvent en quelques lignes. Chacun de ses

mémoires publiés dans nos *Bulletins* l'année même de son élection, le montre dominant une difficulté nouvelle, généralisant chaque fois davantage, allant toujours plus loin, toujours plus profondément.

Alors, des propriétés générales qu'il avait découvertes, découlaient, comme d'une source féconde, les applications les plus élégantes aux courbes et aux surfaces. S'il avait voulu grossir ses mémoires au lieu d'en faire de simples notes, marquant les étapes de ses travaux, c'est par centaines qu'il eût pu énoncer les théorèmes, cas particuliers des vérités énoncées. Mais seules les vérités générales l'intéressaient : si parfois il en donnait des conséquences simples, exprimant des théorèmes connus, c'était plutôt pour satisfaire le lecteur, pour montrer avec quelle facilité des recherches qui avaient fait l'objet d'un travail développé d'autres géomètres se déduisaient de ses principes.

Il avait connu cette joie non seulement de découvrir la vérité, mais de la faire aimer; il avait vu des élèves suivre la même route que lui. Sans arrière-pensée, il leur a souvent abandonné ses idées, heureux de leur laisser oublier à eux-mêmes que leur travail n'était que le développement de sa propre pensée.

François Deruyts n'avait pas limité son horizon aux recherches de géométrie pure, et l'Académie, qui le savait, lui avait confié plus d'une fois l'examen de travaux importants de mécanique et d'analyse. Dans ces domaines, son esprit subtil, la profonde connaissance qu'il avait des principes, lui faisaient à l'instant découvrir le point faible d'une démonstration; mais, d'une bienveillance extrême, il ne se décidait que bien difficilement à faire, dans un rapport public, la critique d'un travail

présenté. Lorsqu'il le pouvait, par une discussion courtoise, par une lettre affectueuse, il amenait l'auteur à modifier son travail, et il sacrifiait ainsi le mérite qu'il aurait eu à montrer sa valeur comme critique au plaisir de supprimer une discussion pénible, d'épargner l'amour-propre d'un travailleur.

L'Académie n'oubliera pas le jeune confrère qu'elle avait, il y a trois ans à peine, appelé dans son sein; il n'a fait que s'asseoir un instant au milieu de nous et déjà le voilà disparu, enlevé, comme le grand géomètre Riemann, dans toute sa force, alors qu'on pouvait espérer de lui des travaux dignes de ses premiers essais, emporté, comme lui, par le même et implacable mal; murmurant, comme lui, à la dernière heure, la même prière qu'avaient balbutiée ses lèvres d'enfant. Si pour lui, la mort n'a pas été sans souffrances, au moins ne lui a-t-elle pas apporté l'angoissante pensée de la séparation des êtres chers qu'il abandonnait : on dirait qu'elle a voulu se montrer douce à celui qui dans le cours de sa vie trop brève, n'avait eu pour tous que des sentiments de bonté et d'affection.

Adieu, mon cher confrère, mon cher François, au revoir.

RAPPORT.

Sur l'avis de M. Malaise, une note de M. Doudou sur *La faune des ténèbres* sera déposée dans les archives.

CONCOURS POUR LES ANNÉES 1902 ET 1903.

PROGRAMME DU CONCOURS POUR 1902.

SCIENCES MATHÉMATIQUES ET PHYSIQUES.

PREMIÈRE QUESTION.

Faire l'exposé des recherches exécutées sur les phénomènes critiques en physique.

Compléter nos connaissances sur cette question par des recherches nouvelles. — Prix : 600 francs.

DEUXIÈME QUESTION.

On demande des recherches nouvelles sur la viscosité des liquides. — Prix : 600 francs.

TROISIÈME QUESTION.

Compléter par de nouvelles recherches nos connaissances concernant l'action des alcools sur les éthers composés. — Prix : 800 francs.

QUATRIÈME QUESTION.

On demande une contribution à l'étude algébrique et géométrique des formes n *- linéaires,* n *étant plus grand que* 3. — Prix : 600 francs.

CINQUIÈME QUESTION.

On demande de nouvelles recherches sur la conductibilité calorifique des liquides et des dissolutions. — Prix : 600 fr.

SIXIÈME QUESTION.

Faire l'historique et la critique des expériences sur l'induction unipolaire de Weber, et élucider, au moyen de nouvelles expériences, les lois et l'interprétation de ce fait physique. — Prix : 800 francs.

SCIENCES NATURELLES.

PREMIÈRE QUESTION.

Établir les limites de l'assise de Comblain-au-Pont et déterminer la place qu'elle doit occuper dans la classification. Est-elle devonienne ou carbonifère? — Prix : 600 francs.

DEUXIÈME QUESTION.

Faire l'exposé des recherches sur les modifications produites dans les minéraux par la pression et compléter ces recherches par de nouvelles observations. — Prix : 600 francs.

TROISIÈME QUESTION.

On demande de nouvelles recherches sur l'organisation et le développement d'un Platode, en vue de déterminer s'il existe ou non des rapports phylogéniques entre les Platyhelmes et les Entérocœliens. — Prix : 600 francs.

QUATRIÈME QUESTION.

On demande des recherches nouvelles sur le rôle de la pression osmotique dans les phénomènes de la vie animale. — Prix : 600 francs.

CINQUIÈME QUESTION.

On demande des recherches sur les plantes devoniennes de Belgique, au point de vue de la description, de la position stratigraphique et, si possible, des caractères anatomiques. — Prix : 600 francs.

SIXIÈME QUESTION.

On demande de nouvelles recherches relatives à l'influence des facteurs externes sur la caryocinèse et la division cellulaire chez les végétaux. — Prix : 800 francs.

SEPTIÈME QUESTION.

On demande de nouvelles recherches sur la formation des substances albuminoïdes chez les végétaux. — Prix : 1,000 francs.

Les mémoires devront être écrits lisiblement et pourront être rédigés en français ou en flamand. Ils devront être adressés, franc de port, à M. le Secrétaire perpétuel, au Palais des Académies, avant le 1er août 1902.

DISPOSITIONS GÉNÉRALES
COMMUNES AUX CONCOURS ANNUELS DE LA CLASSE.

Voir ci-après programme de 1903, page 177.

PROGRAMME DU CONCOURS POUR 1903.

SCIENCES MATHÉMATIQUES ET PHYSIQUES.

PREMIÈRE QUESTION.

Compléter par de nouvelles recherches nos connaissances sur les combinaisons formées par les corps halogènes entre eux (Fl, Cl, Br, I). — Prix : 1,000 francs.

DEUXIÈME QUESTION.

Trouver la forme des termes principaux introduits, par l'élasticité de l'écorce terrestre, dans les formules de la nutation en obliquité et en longitude. — Prix : 800 francs.

TROISIÈME QUESTION.

On demande une contribution importante à l'étude des formes mixtes renfermant un nombre quelconque de séries de variables ; en appliquer les résultats à la géométrie des espaces quelconques. — Prix : 600 francs.

QUATRIÈME QUESTION.

Trouver, en hauteur et en azimut, les expressions des termes principaux des déviations périodiques de la verticale, dans l'hypothèse de la non-coïncidence des centres de gravité de l'écorce et du noyau terrestres. — Prix : 600 francs.

SCIENCES NATURELLES.

PREMIÈRE QUESTION.

On demande de nouvelles recherches sur le rôle physiologique des substances albuminoïdes dans la nutrition des animaux ou des végétaux. — Prix : 1,000 francs.

Exemples de questions qui pourraient être traitées par les concurrents :

Les albuminoïdes peuvent-ils se transformer en graisse dans l'organisme?

L'oxydation des albuminoïdes joue-t-elle un rôle dans la contraction musculaire ?

Les globulines et les albumines du sang ont-elles la même signification physiologique?

Quel rôle jouent les albuminoïdes dans la formation des graisses végétales ou des hydrates de carbone, etc.?

DEUXIÈME QUESTION.

On demande de nouvelles recherches sur l'organisation et le développement d'un PHORONIS, *en vue d'élucider les rapports existant entre les animaux de ce genre, les genres* RHABDOPLEURA *et* CEPHALODISCUS, *et le groupe des* ENTEROPNEUSTES. — Prix : 1,000 francs.

TROISIÈME QUESTION.

Décrire les corps simples, les sulfures et les combinaisons binaires du sol belge. — Prix : 800 francs.

QUATRIÈME QUESTION.

On demande de nouvelles recherches sur les divers étages compris entre le Bruxellien et le Tongrien dans le Brabant. — Prix : 1,000 francs.

CINQUIÈME QUESTION.

Déterminer l'âge géologique des dépôts formés de sables, d'argile plastique et de cailloux de quartz blanc, assimilés dans la légende de la Carte géologique à l'échelle du 40 000e, à l'Oligocène et désignés par les notations Om *et* On. — Prix : 1,000 francs.

Les mémoires devront être écrits lisiblement et pourront être rédigés en français ou en flamand. Ils devront être adressés, franc de port, à M. le Secrétaire perpétuel, au Palais des Académies, avant le 1er août 1903.

DISPOSITIONS GÉNÉRALES CONCERNANT LES CONCOURS DE LA CLASSE.

L'Académie exige la plus grande exactitude dans les citations; les auteurs auront soin, par conséquent, d'indiquer les éditions et les pages des ouvrages cités. On n'admettra que des planches manuscrites ou photographiques.

Les auteurs ne mettront point leur nom à leur ouvrage; ils y inscriront seulement une devise, qu'ils reproduiront sur un pli cacheté renfermant leur nom et leur adresse; il est défendu de faire usage d'un pseudonyme. Faute de satisfaire à ces formalités, le prix ne pourra être accordé.

Les mémoires remis après le terme prescrit et ceux dont les auteurs se feront connaître, de quelque manière que ce soit, seront exclus du concours.

L'Académie croit devoir rappeler aux concurrents que les mémoires soumis à son jugement sont et restent déposés dans ses archives. Toutefois, les auteurs peuvent en faire prendre copie, à leurs frais, en s'adressant à cet effet au Secrétaire perpétuel.

PRIX PERPÉTUELS.

—

PRIX CHARLES LEMAIRE

EN FAVEUR DE QUESTIONS RELATIVES AUX TRAVAUX PUBLICS.

(Sixième période : 1er juillet 1901 au 30 juin 1903.)

Extrait du testament mystique de Mlle Lemaire, en date du 28 novembre 1890, fondant un prix à la mémoire de son frère, ancien ingénieur des ponts et chaussées :

« Je donne à l'Académie des sciences de Belgique la » somme de *vingt-cinq mille francs* pour que les revenus » en soient affectés à la formation d'un prix qui sera » décerné tous les deux ans, sous le nom de prix Charles » Lemaire, à l'auteur du meilleur mémoire publié sur » des questions relatives aux travaux publics. »

Cette donation a été acceptée pour l'Académie par arrêté royal du 28 février 1891.

En conséquence, un prix de *quatorze cents francs* est attribué, pour la sixième période de ce concours, à l'auteur du meilleur mémoire répondant au but de la fondation.

Seront seuls admis les ouvrages présentés par des auteurs belges ou naturalisés. Ils devront être rédigés en français ou en flamand, et publiés en Belgique pendant la période du 1er juillet 1901 au 30 juin 1903.

Le délai pour la remise des ouvrages expirera le 30 juin 1903; ils devront être adressés, franc de port,

à M. le Secrétaire perpétuel de l'Académie, au Palais des Académies, à Bruxelles.

Le résultat du concours sera proclamé dans la séance publique de la Classe des sciences, en décembre 1903.

PRIX ÉDOUARD MAILLY

POUR FAVORISER LES PROGRÈS DE L'ASTRONOMIE EN BELGIQUE.

(Troisième période : 1900-1903.)

Fondation.

M. Édouard Mailly, en son vivant membre de la Classe des sciences de l'Académie, décédé à Saint-Josse-ten-Noode le 8 octobre 1891, avait inscrit la disposition suivante dans son testament :

« Je lègue à l'Académie royale de Belgique une somme de **dix mille francs**, pour fonder un prix à décerner au Belge qui aura fait faire quelque progrès à l'astronomie ou qui aura contribué à répandre le goût et la connaissance de cette science dans le pays. »

Ce legs a été accepté, pour l'Académie, par arrêté royal du 18 janvier 1892.

Règlement.

1. Il est institué, conformément aux vues du fondateur, un prix de **mille francs**, à décerner tous les quatre ans, sous le nom de **Prix Mailly**, par la Classe des sciences de l'Académie, au savant belge ou naturalisé

qui, dans cette période, aura fait faire quelque progrès à l'astronomie, ou aura contribué à répandre le goût et la connaissance de cette science dans le pays.

2. Si un ouvrage imprimé pendant cette période fait partie d'un travail dont le commencement a paru antérieurement, l'ensemble est admis au concours.

Toutefois, si une partie a déjà été couronnée antérieurement, elle ne pourra plus entrer en ligne de compte.

3. Pour les concurrents qui auront contribué à répandre le goût et la connaissance de l'astronomie, l'appréciation devra autant que possible être basée sur des documents publiés.

4. Le prix ne pourra être partagé.

5. Le résultat du concours sera proclamé dans la séance publique de la Classe des sciences de l'Académie.

6. Si le prix n'a pas été décerné, la Classe pourra l'ajouter au capital ou majorer le prix de la période suivante, selon qu'elle le jugera utile.

7. Les commissaires chargés de faire rapport à la Classe seront nommés dans la première séance de janvier.

8. La troisième période prendra fin le 31 décembre 1903.

Les ouvrages devront être adressés, franc de port, avant cette date, au Secrétaire perpétuel de l'Académie, au Palais des Académies, à Bruxelles.

PRIX LOUIS MELSENS

POUR LA CHIMIE OU LA PHYSIQUE APPLIQUÉES.

(Première période : 1er juillet 1900-30 juin 1904.)

Fondation.

Madame Melsens, veuve de M. Louis Melsens, en son vivant membre de la Classe des sciences de l'Académie, avait inscrit dans son testament les clauses suivantes :

« Voulant réaliser ce que je considère comme un devoir sacré et pour perpétuer, autant qu'il est en mon pouvoir, le souvenir de mon mari bien-aimé Louis-Henri-Frédéric Melsens, et donner à sa mémoire un dernier témoignage d'affection et de gratitude, je donne et lègue à l'État belge, libre de droits de succession :

» 1° Pour l'Académie royale des sciences, des lettres et des beaux-arts de Belgique, une somme de quinze mille francs, dont les intérêts accumulés seraient consacrés à la fondation d'un prix Melsens.

» Dans ma pensée, ce prix sera décerné tous les quatre ans à l'auteur belge qui aura soumis au jugement de l'Académie un ouvrage remarquable se rapportant à la chimie ou à la physique appliquées. »

Ce legs a été accepté, pour l'Académie, par arrêté royal du 26 mai 1900.

—

Règlement.

ARTICLE PREMIER. — Conformément aux intentions de la fondatrice, il est institué, sous la dénomination de *Prix Louis Melsens,* un prix à décerner par la Classe des sciences, tous les quatre ans, à l'ouvrage le plus remarquable se rapportant à la *chimie* ou à la *physique appliquées.*

ART. 2. — Sont seuls admis les travaux imprimés ou manuscrits, d'auteurs belges ou naturalisés, soumis au jugement de l'Académie.

ART. 3. — Ces travaux doivent être rédigés en français ou en flamand.

ART. 4. — Les travaux imprimés présentés pour un concours doivent avoir été publiés pendant la période quadriennale que comprend ce concours.

Si un ouvrage présenté, imprimé ou manuscrit, fait partie d'un travail dont le commencement a paru antérieurement, l'ensemble est admis au concours.

Toutefois, si une partie a déjà été couronnée, elle ne pourra plus être prise en considération.

ART. 5. — Le prix ne pourra pas être partagé.

Si le prix n'a pas été décerné, la Classe pourra en ajouter le montant au capital, ou majorer le prix de la période suivante, selon qu'elle le jugera utile.

ART. 6. — L'auteur d'un travail manuscrit présenté pour le concours peut se faire connaître ; sinon, il doit inscrire son nom dans un pli cacheté portant extérieurement une de ise reproduite sur le manuscrit.

Art. 7. — Le prix attribué à un ouvrage manuscrit ne sera délivré à l'auteur que contre présentation d'un exemplaire imprimé de son travail.

Art. 8. — Le résultat du concours sera proclamé dans la séance publique de la Classe des sciences de l'Académie.

Art. 9. — Les périodes quadriennales commencent au 1er juillet et finissent au 30 juin de la quatrième année suivante.

Art. 10. — Les ouvrages destinés au concours doivent être adressés, franc de port, à M. le Secrétaire perpétuel de l'Académie, au Palais des Académies, avant la fin de chaque période.

Dispositions spéciales.

(Première période : 1900-1904.)

Article premier. — Cette période, commencée le 1er juillet 1900, prendra fin le 30 juin 1904.

Art. 2. — La valeur du prix Louis Melsens est fixée pour cette période à *dix-sept cent vingt* francs.

Art. 3. — Les travaux sur lesquels portera ce concours doivent être remis, franc de port, au secrétariat de l'Académie avant le 30 juin 1904.

PRIX CHARLES LAGRANGE

POUR LA PHYSIQUE DU GLOBE.

(Première période : 1901-1904.)

Fondation.

M. Charles Lagrange, directeur de la Classe des sciences pour 1900, avait adressé à l'Académie, sous la date du 30 novembre de cette année, la lettre suivante :

« MONSIEUR LE SECRÉTAIRE PERPÉTUEL,

» J'ai l'honneur de prier l'Académie d'accepter en don un capital de dix mille francs (10,000 francs) en rentes sur l'État belge, pour fonder, au moyen des intérêts accumulés, un prix perpétuel de *Physique du Globe*, à décerner tous les quatre ans.

» *P. S.* — Dans mon intention, ce prix serait décerné au meilleur travail, mathématique ou expérimental, constituant un progrès important dans la connaissance mathématique de la Terre. Je me réserve de soumettre ultérieurement à l'Académie une rédaction plus développée, la présente lettre ayant pour objet essentiel la fondation même du prix. »

La Classe des sciences, après avoir entendu la lecture de cette lettre, dans sa séance du 2 décembre, a voté ses plus chaleureux remerciements à M. Lagrange pour cette fondation, laquelle a été acceptée, au nom de l'Académie, par un arrêté royal en date du 5 janvier 1901.

M. Charles Lagrange, invité à faire connaître les développements de sa proposition, a répondu de la manière suivante, par lettre du 13 février 1901 :

« Monsieur le Secrétaire perpétuel,

» J'ai l'honneur de vous accuser réception de votre lettre en date du 16 janvier, par laquelle vous me faites connaître qu'un arrêté royal du 5 janvier accepte, pour l'Académie, la somme de 10,000 francs, offerte par moi pour la fondation d'un prix de Physique du Globe, et par laquelle vous me demandez de procéder à la rédaction plus développée des conditions de ce concours, annoncée dans ma lettre du 30 novembre 1900.

» Je n'ai, à cet égard, qu'à reprendre les idées résumées dans cette lettre, dont l'objet essentiel était la fondation même du prix. « Dans mon intention », disais-je, « ce prix sera décerné (tous les quatre ans) au meil-» leur travail, *mathématique ou expérimental*, constituant » un progrès important dans la connaissance mathéma-» tique de la Terre. »

» Deux points sont ici en évidence : l'un a trait au caractère mathématique que devront présenter les travaux admis au concours; l'autre concerne l'étendue de leur champ de recherches.

» Le premier point, par la mention explicite du mot « mathématique », qui embrasse tout le domaine mécanique et physique, élimine de lui-même les travaux purement statistiques sur les observations (c'est-à-dire, dans cet ordre statistique, ceux qui n'auraient pas pour résultat la démonstration d'une nouvelle loi, la découverte d'une force nouvelle, d'une relation nouvelle entre des forces connues, etc.).

» Le second point est relatif au champ des recherches; par le terme général « connaissance mathématique de la Terre », il attribue toute l'étendue que comporte déjà l'état actuel de la science, ou que font prévoir ses progrès ultérieurs, à la notion du globe comme système mathématique organisé, notion telle que la définit, par ses deux premiers alinéas, mon discours prononcé en séance publique de la Classe des sciences, le 18 décembre 1900; c'est-à-dire qu'il admet au concours les travaux de sciences naturelles et de physique sociale, comprenant l'histoire, qui rattacheraient, d'une manière mathématique positive, ces branches d'une science mathématique totale de la Terre, à la Physique du Globe. »

—

Règlement.

La Classe des sciences offrira tous les quatre ans un prix de *douze cents francs* (sauf réduction motivée par la baisse du taux de l'intérêt de la rente) à l'auteur (belge ou étranger) du meilleur ouvrage, imprimé ou manuscrit, répondant aux vues du fondateur.

La *première période* de ce concours s'ouvrira le 1er janvier 1901 et sera close le 31 décembre 1904.

Pour chaque période, seront admis à concourir les travaux adressés (franc de port) à M. le Secrétaire perpétuel de l'Académie royale de Belgique, au Palais des Académies, à Bruxelles, avant le 1er janvier qui commence la période suivante du concours.

Les ouvrages imprimés devront avoir été publiés pendant les dix années qui précèdent la clôture de la période de concours. Les travaux manuscrits pourront être signés.

Dans le cas où l'auteur désirerait conserver l'anonyme, il sera tenu d'inscrire une devise sur son mémoire, devise qui sera reproduite sur l'enveloppe d'un billet cacheté faisant connaître son nom et son domicile. Il est défendu de faire usage d'un pseudonyme.

Le prix remporté par un travail manuscrit ne sera délivré que contre la présentation du premier exemplaire imprimé de ce travail.

Le résultat du concours sera proclamé dans la séance publique annuelle de la Classe des sciences.

Dans le cas où le concours demeurerait sans résultat, la Classe pourra doubler le prix de la période suivante ou augmenter le capital, selon qu'elle le jugera convenable.

PRIX DE SELYS LONGCHAMPS

POUR LA FAUNE BELGE.

(Première période : 1er mai 1901-1er mai 1906.)

Fondation.

Le baron Michel-Edmond de Selys Longchamps, membre de la Classe des sciences de l'Académie, décédé à Liége le 11 décembre 1900, avait inscrit la clause suivante dans son testament :

« Je laisse à la Classe des sciences de l'Académie royale de Belgique une rente annuelle et perpétuelle de cinq cents francs à charge de l'employer à décerner des prix biennaux, triennaux ou quinquennaux à des

mémoires, publiés ou à publier, concernant la faune de Belgique. »

Cette donation a été acceptée au nom de l'Académie par arrêté royal du 18 mars 1901.

—

Règlement.

La Classe des sciences décernera tous les cinq ans un prix de 2,500 francs (sauf réduction motivée par la baisse du taux de l'intérêt de la rente) à l'auteur ou aux auteurs, belges ou étrangers, du meilleur ouvrage original, imprimé ou manuscrit, portant sur l'ensemble ou sur une partie de la faune belge.

[La Classe est d'avis que les mots « faune belge » ne doivent pas nécessairement être entendus dans le sens de « faune actuelle ». Le prix pourra être décerné à un travail traitant d'une faune antérieure à la faune actuelle, dans le cas où aucun des mémoires ayant celle-ci pour objet ne mériterait le prix.]

La première période de ce concours s'ouvrira le 1er mai 1901 et sera close le 1er mai 1906.

Pour chaque période, seront admis à concourir :

1° Les travaux manuscrits adressés, franc de port, à M. le Secrétaire perpétuel de l'Académie royale de Belgique, au Palais des Académies, à Bruxelles, avant le 1er mai qui commence la période suivante du concours;

2° Les ouvrages imprimés qui auraient été publiés pendant les dix années qui précèdent la clôture de la période du concours.

Les travaux manuscrits pourront être signés. Dans le cas où le ou les auteurs désireraient conserver l'anonymat,

ils seront tenus d'inscrire une devise sur leur mémoire, devise qui devra être reproduite sur l'enveloppe d'un billet cacheté faisant connaître leurs nom et domicile.

Le prix en aucun cas ne pourra être divisé.

La Classe des sciences nommera, pour juger ce concours, une Commission de trois membres; elle pourra désigner éventuellement, comme commissaires, des naturalistes ne faisant pas partie de l'Académie.

Le résultat du concours sera proclamé dans la séance publique annuelle de la Classe.

Dans le cas où le concours demeurerait sans résultat, la Classe pourra ou doubler le prix de la période suivante, ou augmenter le capital.

COMMUNICATIONS ET LECTURES.

Au sujet de l'action des chlorures de phosphore sur les acides; préparation du chlorure de trichloracétyle; par Maurice Delacre, correspondant de l'Académie.

L'action des acides organiques sur le pentachlorure et sur le trichlorure de phosphore donne deux méthodes générales de préparation des chlorures acides, que les chimistes utilisent suivant les cas et selon les exigences du produit qu'ils se proposent d'obtenir.

L'équation représentant la préparation des chlorures acides au moyen du pentachlorure est trop exactement connue pour qu'il soit utile de s'en occuper ici. Au contraire, le mécanisme de la réaction comporte une remarque qui me paraît de quelque intérêt.

Ainsi que l'a fait observer M. Michaëlis (*), ce réactif agit comme $PCl^3 + Cl^2$ dans son action sur les chlorures des acides sulfoniques; mais on pourrait désirer, pour appuyer cette manière de voir, un exemple plus simple.

Que ce réactif puisse, à une température suffisamment élevée, agir comme agiraient isolément le chlore et le trichlorure, c'est là une conséquence de ce que l'expérience a démontré au sujet de la constitution du pentachlorure à l'état de vapeur. MM. A. Colson et H. Gautier (**) l'ont utilisé comme tel d'une manière très intéressante.

Cependant, il est peut-être plus instructif, au sujet de l'histoire de ce réactif si important, de rappeler qu'il peut, dans certains cas, et à température beaucoup plus basse, agir comme s'il était réellement dissocié en PCl^3 et Cl^2.

C'est ainsi que j'ai expliqué antérieurement (***) l'action du pentachlorure sur l'alcool trichloré, d'après les équations

$$\left\{\begin{array}{lcl} PCl^3 + 3(CCl^3.CH^2OH) & = & P(OCH^2.CCl^3)^3 + 3HCl \\ Cl^2 + CCl^3.CH^2OH & = & CCl^3.CH^2Cl + HCl + O \\ P(OCH^2.CCl^3)^3 + O & = & PO(OCH^2.CCl^3)^3. \end{array}\right.$$

Plus récemment (iv), j'ai constaté que PCl^5 agit, à la

(*) *Berichte*, V, 929.

(**) *Comptes rendus*, CI, 1064.

(***) *Bulletin de la Société chimique*, 48, 784 (1887). Il y aurait lieu de vérifier l'équation que j'ai posée de l'action de PCl^3 sur l'alcool. Cette équation, dont la forme ne paraît pas se vérifier dans l'action des acides sur PCl^3, est-elle réellement juste ici?

(iv) *Comptes rendus*, CXXIII, 738.

température de 100°, comme le ferait du chlore libre sur $(CH^3)^3.C.CCl : CH^2$, en donnant $(CH^3)^3.C.CCl^2.CH^2Cl$.

Or, si l'on voulait généraliser cette observation au sujet de l'action du pentachlorure de phosphore sur les acides, on arriverait à cette conséquence, que ce réactif se comporte essentiellement comme du chlore libre. A l'appui de cette hypothèse, on peut dire que l'action de cet élément sur les acides gras est bien loin d'être aussi nette qu'on l'enseigne souvent, pour former des substitutions chlorées; la production de chlorure acide est même avantageuse dans certains cas. De plus, cette action du chlore libre est accompagnée, dans le cas qui nous occupe, de la production d'un composé oxygéné du phosphore ($POCl^3$), phénomène doublement avantageux, et par l'élimination constante d'oxygène qu'il produit, et par la chaleur qu'il dégage.

Après le pentachlorure de phosphore, le trichlorure semble considéré généralement, pour la préparation des chlorures acides, comme un réactif moins fidèle, mais que les chimistes sont bien forcés d'utiliser lorsque le chlorure à obtenir bout à une température voisine de 110°.

Cependant, dans certains cas considérés généralement comme très défavorables, le trichlorure est à même de donner des résultats satisfaisants.

La condition principale pour atteindre ce but est d'employer la proportion voulue de réactif.

Deux équations ont été proposées pour la fixer :

$$(I) \qquad 3(X.CO^2H) + 2PCl^3 = 3(X.COCl) + P^2O^3 + 3HCl$$

$$(II) \qquad 3(X.CO^2H) + PCl^3 = 3(X.COCl) + P(OH)^3.$$

L'équation (I) a été proposée par M. Gal (*), mais paraît ressortir des recherches de M. Béchamp (**). Ce dernier savant, qui a le premier utilisé le trichlorure de phosphore en vue de préparer les chlorures acides, a reconnu que :

1° L'action de PCl^3 sur les « acides anhydres » (anhydrides) ne donne lieu à aucun dégagement d'acide chlorhydrique. Il formule la réaction comme suit :

$$3C^4H^3O^3 + PCl^3 = PO^3 + 3C^4H^3O^2Cl;$$

2° Si l'on met en œuvre l' « acide monohydraté » (acide ordinaire), en même temps qu'il se forme du chlorure d'acétyle, comme dans le premier cas, il se dégage de l'acide chlorhydrique.

D'après ces faits et d'autres observations, M. Béchamp conclut que l'action du trichlorure sur les acides monohydratés se fait en deux phases, et que ceux-ci se comportent donc comme « un mélange d'acide anhydre avec l'eau », en d'autres termes que l'acide acétique monohydraté « doit être considéré dans cette circonstance comme de l'acétate d'oxyde d'hydrogène ».

M. Béchamp n'a cependant pas traduit ses conclusions en une équation. On peut, en introduisant la notion de grandeur moléculaire, et avec nos théories actuelles, la représenter de deux manières, suivant la quantité d'eau que l'on admet réagir sur PCl^3 :

$$1° \left\{ \begin{array}{l} 3\left(\begin{matrix}CH^3.CO\\CH^3.CO\end{matrix}>O\right) + 2PCl^3 = P^2O^5 + 6CH^3.COCl \\ 3H^2O + PCl^3 = PO^3H^3 + 3HCl \end{array} \right.$$

(*) *Répertoire de chimie pure*, V (1863), 386.
(**) *Comptes rendus*, 1855, I, 944; II, 23.

Total :

$$\text{(III)}\quad 6CH^3.CO(O.H) + 3PCl^5 = 6CH^3.COCl + P^3O^6H^3 + 3HCl$$

$$2^\circ \left\{ \begin{array}{l} 3\left(\begin{matrix} CH^3.CO \\ CH^3.CO \end{matrix} > O\right) + 2PCl^3 = P^2O^3 + 6CH^3.COCl \\ 3H^2O + 2PCl^3 = P^2O^3 + 6HCl \end{array} \right.$$

Total :

$$6CH^3.CO(O.H) + 4PCl^5 = 6CH^3.COCl + 2P^2O^3 + 6HCl$$

C'est sur les proportions du 1° que M. Béchamp semble avoir fixé son choix, puisqu'il parle à plusieurs reprises de l'acide phosphoreux hydraté. Quant à l'équation du 2°, on voit qu'elle se réduit à (I).

Elle a été admise globalement et sans discussion par M. Gal sous la forme suivante :

$$\text{« } 3C^4H^3ClO^4 + 2PCl^3 = 3C^4H^2ClO^2Cl + 3HCl + 2PO^3. \text{ »}$$

Elle lui a servi à formuler (*) la production de bromure d'acétyle par l'action du brome sur l'acide acétique en présence de phosphore rouge, et à représenter (**) la préparation du chlorure d'acétyle monochloré.

Dans l'intervalle de ces deux notes de M. Gal, M. De Wilde (***), qui avait des idées plus justes sur les poids

---

(*) *Répertoire de chimie pure*, V, 386 (1863).

(**) *Bulletin de la Société chimique*, I, 429 (1864).

(***) *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique*, 2e sér., t. XVI, p. 487, et t. XVII, p.276.

atomiques du carbone et de l'oxygène, avait proposé l'équation suivante :

$$3\left\{\Theta\left\{\begin{matrix}C^2H^3\Theta\\H\end{matrix}\right.\right\} + P^hCl^5 = \Theta^3\left\{\begin{matrix}P^h\\H^3\end{matrix}\right. + 3C^2H^3\Theta,\ Cl.$$

C'est là, je crois, qu'il faut rechercher l'origine de l'équation (II). La conception en était intéressante ; mais les théories meilleures peuvent souvent conduire à des conclusions imparfaites.

L'auteur ne s'est pas attaché à vérifier son interprétation : il constate qu'il se dégage de l'acide chlorhydrique, mais il attribue ce dégagement « à une réaction secondaire ».

Le choix était donc à faire entre les équations (I) et (II). M. Thorpe (*) s'est chargé de ce soin, et, bien qu'il ait prouvé de la manière la plus nette que c'est la première qui doit être adoptée pour exprimer la production du chlorure d'acétyle, je crois qu'il n'est pas sans intérêt, vu le crédit non motivé dont jouit encore l'équation (II), de mentionner quelques nouvelles expériences sur ce point.

En effet, les recueils les plus autorisés ne semblent pas donner raison, en pratique, au savant anglais. Voici les proportions recommandées par trois d'entre eux :

9 p.	acide	acétique	: $7PCl^5$	(Dict. de Würtz, suppl.)
9	—	—	: $6PCl^5$	(Beilstein)
7	—	—	: $6PCl^5$	(Meyer et Jacobson),

tandis que M. Thorpe prend 6.1 d'acide pour 9.5 de

(*) *Journal of the Chemical Society*, vol. XXXVII, 1880, p. 186.

PCl^5, et recueille 7.80 de chlorure. La théorie (équation I) en donne 7.97. L'auteur constate que le mélange de 20 grammes de $CH^3.CO$ (O.H) et de 15gr,13 PCl^5 (proportions voulues par l'équation II) donne 13 grammes de chlorure, au lieu de 26 grammes prévus. L'équation (I), au contraire, conduit à un rendement de 12.96; de plus, l'auteur a constaté le dégagement de 6gr,03 de HCl, tandis que l'équation (I) en prévoit 6.04 et que d'après l'équation (II) il ne devrait pas s'en former.

Je m'empresse de constater que si, pour des raisons de pratique que je n'ai pas vérifiées, les ouvrages importants dont je viens de rappeler les données préconisent des proportions de réactifs en discordance avec l'équation (I), tous l'admettent au contraire lorsqu'il s'agit de représenter la réaction. Le traité de Meyer et Jacobson donne cependant l'équation (II) en discutant les propriétés des acides (*); quant aux manuels [Bernthsen (**), Richter (***), Remsen (''), etc.], la plupart se servent uniquement de cette dernière. Celle-ci a, en effet, l'avantage de représenter la réaction d'une manière séduisante, capable de se fixer facilement dans l'esprit du commençant. Elle n'a qu'un seul défaut, celui d'être fausse.

Pour contribuer à la faire disparaître, je crois donc utile de relater quelques expériences que j'ai été amené à faire en vue de préparer de grandes quantités de chlorure d'acétyle trichloré. L'opération au moyen de PCl^5 est considérée comme donnant des rendements déplo-

---

(*) *Lehrbuch*. Leipzig, 1893. I, 311.
(**) *Organische Chemie*, 5e édition, p. 185 (1895).
(***) *Idem* (Richter-Anschütz), 8e édition, I, 275. Bonn, 1897.
('') *Chimie organique*. Trad. H. De Greeff. Namur, 1895, p. 68.

rables (*), et M. Frederici (**) a proposé de soumettre à l'action d'un courant de HCl un mélange de P^2O^5 et $CH^3.CO(O.H)$. Or il suffit, pour arriver à des résultats très satisfaisants :

1° D'employer les proportions convenables d'acide et de PCl^3, c'est-à-dire celles voulues par l'équation (I);

2° De chauffer le mélange suffisamment longtemps au bain-marie.

C'est ainsi que j'ai chauffé au bain-marie à reflux, pendant cinq heures, 70 grammes de PCl^3 et 245 grammes de $CCl^3.CO(O.H)$. L'équation (I) exige 250 grammes pour la même quantité de trichlorure. Après quelques heures de repos, j'ai distillé le mélange directement; rien n'a passé sous 100°, et entre 100° et 130°, au lieu de 273 grammes prévus par l'équation (I), j'ai recueilli seulement 94 grammes de liquide. En ajoutant alors au résidu de la distillation 70 grammes de trichlorure et chauffant de nouveau pendant cinq heures, j'ai recueilli encore 138 grammes de chlorure acide.

Dans une autre opération, j'ai fait agir 245 grammes d'acide trichloracétique sur 140 grammes de trichlorure : ce sont les proportions voulues par l'équation (II). En chauffant pendant deux jours au bain-marie, il s'est formé 288 grammes de chlorure acide brut (théor. 273).

Les chlorures de trichloracétyle obtenus dans ces deux

(*) Je citerai à l'appui de cette assertion mes expériences antérieures à l'occasion de la préparation des éthers chlorés (*Bull. de la Soc. chim.*, XLVIII, 706), les essais que M. Frédéric Swarts mentionne quelque part dans ses travaux, ceux de M. Thorpe (*Chem. Soc.*, XXXVII, 189, 1880).

(**) *Berichte*, XI, 1971.

opérations se conduisent comme sensiblement purs à la distillation au déphlegmateur Le Bel-Henninger.

Dans d'autres préparations, j'ai obtenu 220 grammes de chlorure au lieu de 273 (rendement théorique), et 300 grammes au lieu de 364.

Cet exemple du chlorure de trichloracétyle, d'un point d'ébullition (114°) suffisamment éloigné de celui du chlorure de phosphore (76°), me paraît particulièrement probant en faveur de l'équation (I). Celle-ci est-elle la seule vraie dans tous les cas?

En faveur de cette assertion, je puis citer les préparations du chlorure d'isobutyrile et de triméthylacétyle.

En ce qui concerne le premier, il suffit de suivre les prescriptions de M. Burcker (*), qui a obtenu avec l'acide butyrique et en suivant l'équation (I) des rendements de 80 à 90 grammes de chlorure au lieu de 116. En me servant des mêmes proportions d'un acide isobutyrique pur et chauffant pendant deux jours à reflux, j'ai obtenu :

79gr PCl^5 : 75gr acide = 94gr chlorure brut (théor. 91).
158gr PCl^5 : 150gr acide = 192gr chlorure brut (théor. 182).

Quant au chlorure de triméthylacétyle, la préparation en a été donnée par M. L. Tissier (**). Modifiant le procédé de Butlerow (***), qui avait plutôt pris pour guide l'équation (I), il est arrivé à des rendements de 85 à 90 %.

(*) *Ann. chim. et phys.* (V), 26, 468.
(**) *Idem* (VI), 29, 334.
(***) *Liebig's Annalen*, CLXXIII, 359.

M. Tissier s'est basé sur l'équation (III).

A côté de ses résultats très satisfaisants, je mentionnerai ceux que j'ai obtenus moi-même avec les proportions voulues par l'équation (I).

46gr de $(CH^3)^3.C.CO(OH)$ m'ont donné 60gr chlor. brut (théor. 54).
42gr id. id. 50gr id. (théor. 50).

Puisque je m'occupe de la préparation de divers chlorures acides, je mentionnerai encore qu'une circonstance spéciale rend moins satisfaisante la préparation du chlorure d'acétyle monochloré. En effet, en se servant d'acide très pur et pulvérulent, il se forme une masse blanche qui remplit tout le ballon, se boursoufle par la chaleur et rend impossible la distillation de tout le chlorure. Le rendement est de 50 °/₀ environ.

Les essais que j'ai mentionnés précédemment tendent principalement à faire choix entre les formules (I) et (II). Les rendements obtenus par M. Tissier dans ses expériences m'engagent à établir un parallèle entre les équations (I) et (III); il prouvera à l'évidence, et cela principalement par la quantité de HCl dégagée, que la dernière n'est pas conforme aux faits.

L'acide trichloracétique employé est un produit pur et neigeux fourni par la maison Kahlbaum. On chauffe deux jours à reflux au bain-marie.

I. — D'après l'équation (I).

	$CCl^3.CO(O.H)$.	PCl^5.	HCl	$CCl^3.COCl$.
	—	—	—	—
Rendements théoriques . .	245	138	54.7	273
Quantités employées et trouvées	245	136	54	221

II. — D'après l'équation (III).

	$CCl^3.CO(O.H)$.	PCl^3.	HCl.	CCl^3COCl.
Rendements et quantités théoriques.	245	104	27	273
Quantités employées et trouvées	245	104	39	191

Les expériences précédentes confirment donc, en les généralisant, les résultats auxquels est arrivé M. Thorpe dans l'étude de la préparation du chlorure d'acétyle : l'équation de M. Gal, au moins pour les chlorures étudiés, est vraie à l'exclusion des équations (II) et (III).

Ce résultat expérimental comporte des déductions théoriques intéressantes.

Au premier abord, l'équation (II) semble être, non inexacte, mais simplement incomplète, en ce sens qu'elle n'indiquerait qu'une phase de la réaction, la seconde devant être formulée comme suit :

$$PO^5H^3 + PCl^3 = P^2O^5 + 3HCl.$$

Je ne crois pas que cette thèse puisse se soutenir. D'abord, elle manque de tout appui expérimental : on n'a jamais enregistré, à ma connaissance, la formation de chlorure acide sans dégagement de HCl.

Outre cela, l'équation (II) semble en désaccord avec l'histoire de l'acide phosphoreux. En effet, appliquée à l'eau, elle conduit à interpréter l'action du trichlorure de phosphore de la manière suivante :

$$H.(OH) + PCl^3 = P(OH)^3 + 3HCl.$$

Remarquons en passant que, d'après cette manière

d'envisager les choses, les deux atomes d'hydrogène joueraient dans l'eau des rôles différents, et qu'il ne serait plus permis de représenter l'eau par H.O.H, si tant est qu'elle doive répondre à une seule formule (*).

D'autre part, l'acide phosphoreux ne répond pas à la constitution que fait prévoir cette réaction ; les chimistes sont d'accord pour lui attribuer la formule $OPH(OH)^2$. Cette difficulté a conduit M. Michaëlis (**) à interpréter, de la manière suivante, l'action de l'eau sur le trichlorure :

$$PCl^3 + H^2O = POCl^3 + H^2$$
$$POCl^3 + H^2 = POHCl^2 + HCl$$
$$OPHCl^2 + 2H^2O = OPH(OH^2) + 2HCl.$$

Les faits sont susceptibles d'une interprétation plus simple. Il suffit d'admettre que cet acide phosphoreux n'est qu'une solution de l'anhydride et que la réaction est incomplète. Dans cette hypothèse, la seule réaction serait :

$$3H^2O + 2PCl^3 = P^2O^3 + 6HCl.$$

Toutes ces raisons concordent pour faire rejeter tout aussi bien les équations (II) et (III).

N'oublions pas cependant les considérations que M. Béchamp a émises, ni le parallèle qu'il a établi entre l'acide acétique, son anhydride, et l'eau. Malheureusement, négligeant les considérations de grandeur

---

(*) L'existence de KOH n'implique nullement une aptitude spéciale de l'un des deux atomes d'hydrogène. KOH est le résultat final des réactions du potassium sur l'eau et la forme la plus stable entre HOH et KOK.

(**) *Berichte*, VIII, 504.

moléculaire, ce savant concluait que l'acide est une combinaison d'anhydride avec l'eau.

Aujourd'hui, après cinquante ans, nous n'avons qu'une petite modification à faire pour expliquer cette analogie. Nous ne nous exprimerons pas comme M. Béchamp, mais nous dirons que l'acide participe des propriétés de l'anhydride et de l'eau, en d'autres termes que c'est un oxyde mixte d'acétyle et d'hydrogène.

$$\begin{matrix} CH^3CO \\ CH^3CO \end{matrix} > O \qquad \begin{matrix} CH^3CO \\ H \end{matrix} > O \qquad \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} > O.$$

Le parallèle n'est pas neuf, mais il conduit à l'interprétation de l'action de PCl^3 que j'entrevois comme la seule cadrant parfaitement avec les faits.

C'est donc par l'oxygène, et non par l'hydroxyle, que sont attaqués les composés que je viens de citer, et ils donnent naturellement naissance aux produits suivants :

$$\begin{matrix} CH^3COCl \\ CH^3COCl \end{matrix} \qquad \begin{matrix} CH^3COCl \\ HCl \end{matrix} \qquad \begin{matrix} HCl \\ HCl. \end{matrix}$$

Lorsque, dans les cours élémentaires, on traite la question si instructive de la constitution de l'acide acétique, on raisonne généralement en admettant dans ce dernier la présence d'un hydroxyle (OH). J'ai moi-même toujours présenté la question sous ce jour. Aujourd'hui, je suis en droit de considérer cette manière de voir comme contraire aux faits.

Ce n'est pas par (OH) mais par l'oxygène que PCl^3 attaque l'acide acétique. Dans ces conditions, il y a une analogie très séduisante entre les réactions de PCl^5 et de PCl^3; c'est l'oxygène qui devient la cheville ouvrière

des réactions des chlorures de phosphore, dans le premier cas pour former PCl^3O, dans le second P^2O^3.

Quant à l'hydroxyle lui-même, il est permis de se demander si ce n'est pas là une notion fausse ou au moins imparfaite, étant donné que les réactions étudiées dans cette note s'appliquent aux alcools et comportent vraisemblablement les mêmes remarques.

Université de Gand.
Laboratoire de recherches (Doctorat).

Phénomènes périodiques observés en février à Grivegnée; par F. Folie, membre de l'Académie.

Du 5 au 10, floraison des noisetiers précoces.

Le 20, floraison des noisetiers.

Le 20, feuillaison du cassis à fleurs rouges.

Le 20, feuillaison de quelques sureaux.

Les violettes et les ajoncs épineux ont continué à fleurir.

Le 22, chant du troglodyte.

Arrivée de la bergeronnette jaune.

Vol de plusieurs hyménoptères.

Le 28, on me signale un lilas blanc fleuri en pleine terre à Molenbeek.

OUVRAGES PRÉSENTÉS.

—

Bambeke (*Ch. Van*). Sur un exemplaire monstrueux de *Polyporus sulfureus* (Bull.) Fries. Paris, 1902; extr. in-8° (11 p. et 2 pl.).

Errera (*Léo*). Recueil de l'Institut botanique (Université de Bruxelles), tome V. Bruxelles, 1902; vol. in-8° (XII-357 p., 8 fig. et 9 pl.).

Lancaster (*Alb.*). Observatoire royal de Belgique. Annuaire météorologique pour 1902. In-12.

Mourlon (*M.*). Le sous-sol de Bruxelles au point de vue du projet de jonction des gares du Nord et du Midi. Bruxelles, 1901; extr. in-8° (4 p.).

— Sur la découverte de galène dans le sol du massif primaire du Brabant. Bruxelles, 1901; extr. in-8° (3 p.).

— Des voies nouvelles de la géologie belge. Paris, 1901; extr. in-8° (12 p.).

— Discours prononcé aux funérailles d'Émile Delvaux. Liége, 1902; extr. in-8° (4 p.).

— La géologie au Congrès international d'hygiène, etc., tenu à Ostende, en septembre 1901. Bruxelles, 1902; extr. in-8° (6 p.).

— Sur la genèse de la *Bibliographia geologica*, ou Répertoire universel des travaux concernant les sciences géologiques, dressé d'après la classification décimale. Liége, 1902; extr. in-8° (12 p.).

Renard (*A.-F.*). Notice biographique sur Raymond Storms. Bruxelles, 1901; extr. in-8° (13 p.).

Doudou (*Ernest*). Une apparition de Nutons. Liége, 1902; extr. in-8° (5 p.).

Blas (*C.*). Traité de chimie analytique, tome III, 4e édition. Louvain, 1902; in-8°.

Goldschmidt (*Robert-B.*). Sur les rapports entre la dissociation et la conductibilité thermique des gaz. Bruxelles, 1902; in-8° (42 p., 1 pl.).

Christophe (*Paul*). Le béton armé et ses applications, 2e édition. Paris-Liége, 1902; in-8° (XIX-755 p.).

Henseval. Rapport à M. le Ministre de l'Intérieur et de l'Instruction publique sur la mission confiée à M. Henseval pour l'étude de l'utilisation des produits de la pêche. Roulers; in-8° (19 p.).

Vanden Corput (*E.*). Éloge du Dr J.-E. Lequime. Bruxelles, 1901; extr. in-8° (20 p.).

— Note sur une théorie nouvelle de la maladie du sommeil (cathypnose ou toxinose du sommeil). Bruxelles, 1902; extr. in-8° (6 p.).

BRUXELLES. *Ministère de l'Industrie et du Travail.* Bibliographia geologica. Répertoire des travaux concernant les sciences géologiques, dressé d'après la classification décimale, par Michel Mourlon et G. Simoens, série B, se rapportant aux travaux parus à partir du 1er janvier 1896; tome IV, 1901.

— *Ministère de l'Agriculture.* Monographie agricole de la région des dunes. Bruxelles, 1901.

GEMBLOUX. *Institut chimique et bactériologique de l'État.* Bulletin, nos 70 et 71.

ALLEMAGNE ET AUTRICHE-HONGRIE.

Virchow (*Rudolf*). Zur Erinnerung. Blätter des Dankes für meine Freunde. Berlin, 1902; extr. in-8° (15 p.).

Kölliker (*Albert von*). Ueber einen noch unbekannten

Nervenzellenkern im Rückenmark der Vögel. Vienne, 1901; extr. in-8° (5 p.).

Weyr (*Édouard*). Pocet differencialny. Prague, 1902; in-8° (XVII-416 p.).

FULDA. *Verein für Naturkunde.* Zwei vorgeschichtliche « Schlackenwälle » im Fuldaer Lande (Joseph Vonderau), 1901; in-4°.

BRUNSWICK. *Verein für Naturwissenschaft.* 12. Jahresbericht, 1902.

BERLIN. *Kön. Technische Hochschule.* Die Grenzen der Seeschifffahrt. Rede gehalten am 26. Januar 1902 (Bubendey).

VIENNE. *Internationale Erdmessung.* Astronomische Arbeiten, Band XII, 1900; in-4°.

— *Zoologisch-botanische Gesellschaft.* Verhandlungen, 1901.

DRESDE. *Gesellschaft für Natur- und Heilkunde.* Jahresbericht, 1900-1901.

PRAGUE. *K. böhmische Gesellschaft.* Sitzungsberichte, 1901. Jahresbericht für das Jahr 1901.

— Bericht ueber die Secularfeier der Erinnerung an das vor 300 Jahren erfolgte Ableben des Reformators den beobachtenden Astronomie Tycho Brahe (24 oct. 1901). 1902.

Studnicka (*F.-J.*). Bericht ueber die astrologischen Studien des Reformators den beobachtenden Astronomie Tycho Brahe. Prague, 1901; in-8° (55 p.).

Maliegka (*Heinrich*). Bericht ueber die Untersuchung der Gebeine Tycho Brahe's. Prague, 1901; in-8° (15 p.).

AMÉRIQUE.

Dorsey (*George-A.*). Recent progress in anthropology at the field Columbion Museum. New York, 1901; extr. in-8° (14 p.).

WASHINGTON. *Surgeon-general's Office.* Index-catalogue of the library, second series, vol. VI, 1901; in-4°.

—

FRANCE.

Hamy (*E.-T.*). Un chapitre oublié de l'histoire de l'anthropologie française. Paris, 1901; extr. in-8° (11 p.).

— Types ethniques du Rhodope. Paris, 1902; extr. in-8° (5 p.).

Congrès international de physique. Travaux du Congrès, réuni à Paris en 1900, publiés par Ch.-Éd. Guillaume et Lucien Poincaré, tome IV. Paris, 1901; in-8°.

Congrès ornithologique international. Compte rendu des séances du 3e Congrès, réuni à Paris en 1900, publié par E. Oustalet et J. de Claybrooke. Paris, 1901; in-8°.

Comité international des Poids et Mesures. Comptes rendus des séances de la 3e conférence générale, tenue à Paris, en 1901. In-4°.

— Procès-verbaux des séances, session de 1901.

AMIENS. *Académie des sciences, des lettres et des arts.* Mémoires, tome XLVII, 1900.

BESANÇON. *Société d'émulation.* Mémoires, vol. V, 1900.

— *Académie des sciences, belles-lettres et arts.* Procès-verbaux et Mémoires, 1900.

BORDEAUX. *Académie des sciences.* Actes, 1898 et 1899.

MARSEILLE. *Musée d'histoire naturelle.* Annales, tome VI, 1901; in-4°.

TOULOUSE. *Observatoire.* Annales, tome IV, 1901; in-4°.

—

GRANDE-BRETAGNE ET COLONIES.

LE CAP. *Department of agriculture.* Annual report of the geological Commission, 1898 and 1899.

LONDRES. *British Museum.* A hand-list of the genera and species of birds, vol. III (R. Bowdler Sharpe), 1901.

— Catalogue of the Lepidoptera phalaenae, vol. III, 1901.

— Catalogue of Welwitsch's African plants, part 3, 4; vol. II; part. 1 and 2. 1898-1901.

— A monograph of the Culicidae or Mosquitoes, mainly compiled from the collections received at the British Museum (Fred. V. Theobald), vols. I and II, 1901.

WELLINGTON. *New Zealand Institute.* Transactions and Proceedings, vol. XXXIII, 1901.

ABERDEEN. *University.* Studies n° 4. The family of Burnett of Leys with collateral branches; n° 5 : Records of Invercauld, 1901.

OTTAWA. *Geological Survey.* Rapport annuel, volume X, 1897.

MADRAS. *Government Museum.* Bulletin, IV, 2.

SYDNEY. *Government Statistician's office.* Six States of Australie and New-Zealand, 1861 to 1900. 1901.

LONDON. *Nautical almanac office.* Almanac for the year 1905.

— *Entomological Society.* Transactions, 1901.

—

ITALIE.

Rajna (*Mich.*). Sull' escursione diurna della declinazione magnetica a Milano in relazione col periodo delle mache solari. Milan, 1902; extr. in-8° (10 p.).

Torelli (*G.*). Sur quelques théorèmes de M. Poincaré sur les idéaux premiers. Palerme, 1901; extr. in-8° (4 p.).

NAPLES. *Società di scienze naturali ed economiche.* Giornale, vol. XXIII, 1901. In-4°.

—

PAYS DIVERS.

Amundsen (*Roald.*). A contemplated exploring expedition to the magnetic North Pole. A lecture delivered before the Norwegian geographical Society in Kristiania, Nov. 25th in-4° (11 p.).

Fritsche (*H.*). Die tägliche Periode der erdmagnetischen Elemente. Saint-Pétersbourg, 1902; in-8° (47 p.).

HELSINGFORS. *Société de géographie*. Fennia (Bulletin), 10, 18, 19. 1894-1901.

— *Societas pro fauna et flora Fennica*. Meddelanden, Häftet, 27. Ofversigt, XLIII. Acta, XX. 1900-1901.

BATAVIA. *Observatory*. Observations made at Batavia, vol. XXII, part 2, 1901. — Regenwaarnemingen in Nederlandsch-Indië, 1900.

Flora Batava, afbeelding en beschrijving van nederlandsche gewassen, afleveringen 333-336. Harlem, 1901; in-4°.

COPENHAGUE. *Musée national*. Affaldsdynger fra Stenalderen i Danmark. Copenhague, 1900; in-4°.

BERGEN. *Museum*. Aarsberetning for 1901. Aarbog, 1901.

CHRISTIANIA. *Den Norske Nordhavs-Expedition*, 1876-1878. Zoologi. Mollusca, III (H. Friele og J. Grieg), 1901; in-4°.

LAUSANNE. *Schweizerische geodätische Kommission*. Das Dreiecknetz, Band IX, 1901; in-4°.

ACADÉMIE ROYALE DE BELGIQUE

BULLETIN

DE LA

CLASSE DES SCIENCES

1902. — N° 4.

Séance du 5 avril 1902.

M. Éd. Van Beneden, directeur, président de l'Académie.

M. le chevalier Edm. Marchal, secrétaire perpétuel.

Sont présents : MM. Éd. Dupont, C. Malaise, F. Folie, F. Plateau, Jos. De Tilly, Ch. Van Bambeke, G. Van der Mensbrugghe, W. Spring, Louis Henry, M. Mourlon, P. Mansion, P. De Heen, C. Le Paige, Léon Fredericq, J.-B. Masius, J. Neuberg, A. Lancaster, *membres;* Ch. de la Vallée Poussin, *associé;* Maurice Delacre, *correspondant.*

MM. Brialmont, Crépin et Pelseneer écrivent pour motiver leur absence.

CORRESPONDANCE.

M. Jacques Deruyts écrit de Liége, sous la date du 17 mars, la lettre suivante :

« Monsieur le Secrétaire perpétuel,

» Au nom de mes parents et en mon nom personnel, je viens vous prier d'être auprès de la Classe des sciences de l'Académie, l'interprète de nos sentiments de reconnaissance pour les condoléances affectueuses que la savante Compagnie nous a exprimées à l'occasion de la mort de mon bien-aimé frère.

» Notre regretté défunt considérait son entrée à l'Académie comme l'un des événements les plus heureux de sa vie. Ce sentiment nous rend particulièrement précieuses les sympathies de l'Académie. Lors des funérailles et lors de la dernière séance, M. Le Paige, le maître aussi dévoué que savant de mon frère, et M. Van Beneden, l'honoré président de l'Académie, ont bien voulu rendre hommage à notre cher défunt.

» Nous tenons à leur renouveler ici l'expression de notre profonde gratitude. »

Par une seconde lettre, en date du 3 avril, M. Jacques Deruyts écrit :

« Pour honorer la mémoire de mon regretté frère François Deruyts, en son vivant professeur de géométrie supérieure à l'Université de Liége et membre correspon-

dant de l'Académie, je prie l'Académie d'accepter en donation un capital de dix mille francs (fr. 10,000), dont les revenus seraient employés à la création d'un *Prix François Deruyts*, pour la géométrie supérieure.

» Le prix serait destiné à encourager les travaux relatifs à la géométrie supérieure synthétique ou analytique. »

Les remerciements de la Classe sont votés à M. Jacques Deruyts pour cette généreuse fondation destinée à perpétuer la mémoire d'un frère bien-aimé.

M. le Ministre de l'Intérieur et de l'Instruction publique sera prié de bien vouloir provoquer l'arrêté royal prescrit par les articles 910 et 937 du Code civil pour l'acceptation de cette donation.

MM. Le Paige et Neuberg sont invités à bien vouloir donner leur avis sur l'avant-projet de règlement pour ce prix, soumis par le fondateur à l'appréciation de la Classe.

— M. le Secrétaire perpétuel dépose sur le bureau l'extrait d'inscription au grand-livre de la Dette publique, sous le n° 90593, de la *Fondation Théophile Gluge*, produisant 501 francs d'intérêts par an.

MM. Fredericq et Masius acceptent de rédiger le projet de règlement pour ce prix.

— M. le Ministre de l'Intérieur et de l'Instruction publique envoie, pour la bibliothèque de l'Académie, un exemplaire de la publication suivante :

La Cellule, recueil de cytologie, tome XVIII, 2e fascicule, et tome XIX, 1er fascicule.

— Remerciements.

— La Société scientifique argentine, à Buenos-Ayres, annonce la mort de son ex-président, le Dr Carlos Berg, directeur du Musée national de Buenos-Ayres, décédé le 9 janvier 1902.

— Sur la demande de M. Ch. Lagrange, la Classe décide le dépôt dans les archives d'un billet cacheté avec lettre d'envoi en date du 7 mars et portant la suscription :

Sur l'infiniment petit absolu fonctionnel et le vrai sens de la différentielle totale comme accroissement fonctionnel rigoureux.

— Hommages d'ouvrages :

1° a) *Le climat de la Belgique en 1900;* b) *Données météorologiques* (2e série). *Éphémérides météorologiques et naturelles;* par A. Lancaster;

2° *Sur les résultats scientifiques qu'il y a lieu d'espérer des sondages effectués en Campine pour la recherche de gisements houillers;* par M. Mourlon;

3° *Weitere Beobachtungen über die Hofmann'schen Kerne am Mark der Vögel;* par A. Kœlliker, associé de la Classe;

4° *Sur le triméthylène-carbinol* $\begin{matrix} H_2C \\ H_2C \end{matrix} > CH - CH_2(OH)$ *et ses dérivés;* par Paul Dalle, en religion frère Maubert;

5° *Sur la possibilité d'édifier la géométrie euclidienne sans le postulatum des parallèles;* par Edmond Bordage;

6° *A contemplated exploring Expedition to the magnetic North Pole;* par le capitaine Roald Amundsen (conférence donnée à Christiania, le 25 novembre 1901).

— Remerciements.

— Travaux manuscrits renvoyés à l'examen :

1° *Sur la circulation pulmonaire;* deux notices, par le Dr Plumier. — Commissaires : MM. Fredericq et Masius;

2° *Description avec dessins d'un ballon-parachute dirigeable* (2 planches); par M. Jos. Moelans, à Anvers. — Commissaires : MM. De Heen et Van der Mensbrugghe.

Manifestation en l'honneur d'Albert Gaudry.

M. Van Beneden fait savoir que, selon le désir qui lui avait été exprimé, il a assisté à la manifestation qui a eu lieu le dimanche 9 mars, au Museum d'histoire naturelle, à Paris, en l'honneur de M. Albert Gaudry. Il ajoute que M. Gaudry l'a prié de bien vouloir être son organe auprès de la Classe pour remercier celle-ci de cette marque de confraternité académique.

RAPPORTS.

—

Sur l'avis exprimé par M. De Heen, la Classe décide le dépôt aux archives :

1° De deux lettres de M. Achille Brachet, à Paris (*Étude d'éclectisme aérostatique*);

2° D'une note de M. Hanosset, sur le *Galvanisme.*

—

Mémoire démontrant l'insuffisance des formules de Lagrange et de Hamilton, pour la solution d'une classe étendue de problèmes de dynamique; par Eug. Ferron.

Rapport de M. Le Paige, premier commissaire.

« Dans la première partie de son travail, M. Ferron s'efforce de démontrer que dans la solution d'un problème de dynamique, l'établissement des équations de condition, souvent impossible, rend difficile l'application des méthodes de Lagrange et de Hamilton. Cette difficulté est naturellement connue, et je ne vois pas l'intérêt que présente la remarque de M. Ferron.

Dans une seconde partie, M. Ferron veut prouver que l'application des méthodes de Lagrange et de Hamilton, quand on peut les utiliser, conduit souvent à des résultats inadmissibles.

La conclusion repose sur l'existence d'une solution qu'il déduit d'une des équations de Lagrange dans le problème qu'il examine.

Or, son équation est inexacte; par suite, sa conclusion n'a aucune valeur : il ne peut, en effet, écrire $\frac{\delta\varphi'}{\delta t} = 0$, car il a oublié que r dépend de t.

L'auteur discute ensuite la solution donnée par le regretté Gilbert du problème de dynamique, et il veut démontrer que cette solution, obtenue par l'application de la méthode de Lagrange, ne peut subsister. Il oublie seulement que l'hypothèse qu'il introduit $\theta = 360^\circ$ est exclue, en général, par le fait que θ doit varier entre $+\alpha$ et $-\alpha$.

En discutant la solution de Gilbert, pour $M = \infty$, il

est facile de revenir au résultat que l'on doit nécessairement obtenir sur l'expression de la vitesse au point le plus bas de la course du mobile m, contrairement à ce que croit M. Ferron.

Je pense que les remarques de M. Ferron ne sont aucunement fondées, et je propose le dépôt aux archives de son mémoire. »

—

Rapport de M. Ch. Lagrange, deuxième commissaire.

« Les conclusions de l'auteur, comme le fait remarquer le rapport du premier commissaire, reposent en grande partie sur une application fautive des formules qu'il critique, et il suffira, pour l'en convaincre, de fixer son attention sur l'un des problèmes qu'il traite (celui de la masse M′ glissant sur la droite rigide de longueur l, de masse spécifique A, inclinée de θ constant sur la verticale Z, et tournant autour d'elle avec la vitesse angulaire $\frac{\delta\varphi}{\delta t} = \varphi'$), où les variables q de la formule de Lagrange

$$d\frac{\frac{dT}{dq'}}{dt} - \frac{dT}{dq} = \frac{dU}{dq}$$

sont les coordonnées indépendantes (r, φ) de M′. En faisant (*)

$$2T = \frac{Al^5}{5}\sin^2\theta\varphi'^2 + M'(r'^2 + r^2\sin^2\theta\varphi'^2), \quad U = M'gr\cos\theta,$$

(*) M. Ferron écrit ici T au lieu de 2T.

on trouve les deux équations

$$(1). \quad . \quad . \quad . \quad \left(\frac{Al^3}{3} + M'r^2\right)\varphi'' + 2M'rr'\varphi' = 0,$$

$$(2). \quad . \quad . \quad . \quad r'' - r\sin^2\theta\varphi'^2 = g\cos\theta.$$

(1) a pour intégrale

$$\varphi' = \frac{C\ (\text{constante})}{\frac{Al^3}{3} + M'r^2},$$

ce qui montre bien, contrairement à ce que prétend M. Ferron, que φ' diminue quand r augmente; et il s'en rendra compte encore plus simplement en remarquant que l'équation (1) s'écrit immédiatement, sans passer par la formule de Lagrange, par le simple principe des aires appliqué au système de la tige et du point mobile. On a directement par ce principe :

$$\int_0^l Adr.\tfrac{1}{2}r^2\sin^2\theta.\varphi' + M'.\tfrac{1}{2}r^2\sin^2\theta.\varphi' = \text{constante},$$

ou

$$\frac{Al^3}{3}\varphi'\sin^2\theta + M'r^2\sin^2\theta\varphi' = \text{constante};$$

d'où

$$\left(\frac{Al^3}{3} + M'r^2\right)\varphi'' + 2M'rr'\varphi' = 0,$$

qui n'est autre que l'équation (1).

Il suffirait d'ailleurs, pour répondre à l'objection soulevée en principe par M. Ferron sur un prétendu

défaut de la formule de Lagrange, de faire remarquer que les points de la tige rigide font en réalité ici partie de l'ensemble des points matériels du système à liaisons qu'il faut considérer, et auquel cette formule s'applique.

Je me rallie donc aux conclusions de M. le premier commissaire pour proposer le dépôt du mémoire aux archives. »

M. De Tilly, troisième commissaire, déclarant se rallier aux conclusions des rapports de ses deux savants confrères, ces conclusions sont adoptées par la Classe.

—

Sur la théorie des parallèles et le postulatum d'Euclide; par Edm. Bordage.

Rapport de M. Mansion.

« Le mémoire de M. E. Bordage est un nouvel essai de démonstration du postulatum d Euclide.

L'auteur s'efforce de prouver que si l'on a deux segments de droite inégaux AB et CD, perpendiculaires à une troisième droite AC, l'angle D, adjacent au plus grand segment CD, est nécessairement aigu, tandis que l'angle B, adjacent au plus petit AB, est obtus. Malheureusement, dans le courant de sa démonstration, il admet, sans s'en douter, un postulat équivalent au théorème à démontrer. Voici en quoi consiste ce postulat : Prolongez AC d'une quantité CG égale à deux fois AC. Au point E, milieu de CG, élevez une perpendiculaire EH égale à AB; au point G, une perpendiculaire GF égale à CD; joignez

DH et HF. L'auteur admet sans preuve que les points DHF ne sont pas en ligne droite, ou que l'angle DHF est plus petit que deux droits, ou encore que l'angle DHE est obtus, ou, enfin, que l'angle DBA est obtus; or, c'est précisément ce qu'il voulait démontrer.

Quiconque connaît un peu de géométrie lobatchefskienne sait d'avance que le théorème de M. Bordage est indémontrable. Nous ne pouvons que conseiller à l'auteur et à tous ceux qui, comme lui, ont la tentation de renverser la géométrie non euclidienne de l'étudier d'abord à fond, au moins dans ses premiers principes; nous sommes persuadé qu'après cette étude, ils trouveront sans peine, par eux-mêmes, le défaut de toutes les prétendues démonstrations du postulatum et qu'ils ne perdront plus leur temps à en chercher de nouvelles.

Je propose le dépôt de la note de M. Bordage aux archives de la Classe. » — Adopté.

—

De la genèse des liquides amniotique et allantoïdien; cryoscopie et analyses chimiques; par le Dr Léon Jacqué.

Rapport de M. Léon Fredericq, premier commissaire.

« Les physiologistes et les gynécologistes ne sont pas d'accord sur l'origine du liquide amniotique. Les uns y voient un produit de transsudation des vaisseaux sanguins maternels ou fœtaux; pour les autres, ce liquide est un produit de sécrétion de la peau et surtout des reins du fœtus.

L'auteur a repris cette étude chez la brebis, en utilisant principalement la méthode cryoscopique, et accessoirement le dosage des sels et des chlorures, tant du liquide allantoïdien que du liquide amniotique. Ces deux liquides présentent toujours une concentration moléculaire inférieure ($\Delta = -0^{\circ},522$ et $\Delta = -0^{\circ},538$) à celle du sang [tant maternel ($\Delta = -0^{\circ},578$) que fœtal ($\Delta = -0^{\circ},623$)], ce qui ne cadre pas avec l'idée d'une origine transsudatoire. L'*hypotonicité* de ces liquides et leurs variations de concentration moléculaire aux différents stades de la vie intra-utérine s'expliquent au contraire tout naturellement, si l'on songe que l'urine fœtale, qui vient se mêler à eux, présente une concentration moléculaire encore plus faible.

Le liquide allantoïdien et le liquide amniotique restent entièrement séparés pendant toute la durée de la gestation dans l'espèce ovine. Chez le fœtus de brebis, la vessie communique par l'ouraque avec l'allantoïde pendant la première partie de la gestation. Durant cette période, le liquide allantoïdien est fort peu concentré et, de plus, il montre des fluctuations considérables de concentration d'un moment à l'autre, ce qui cadre parfaitement avec l'idée de son origine urinaire. L'urine fœtale paraît, en effet, versée par intermittence dans la cavité allantoïdienne : il y aurait une véritable miction, analogue à celle de l'adulte; car on trouve la vessie du fœtus tantôt vide, tantôt plus ou moins remplie d'urine.

Malgré l'apport plus ou moins continu d'urine, le liquide allantoïdien présente une concentration moléculaire supérieure à celle de l'urine fœtale. Il paraît se concentrer en cédant de l'eau au liquide amniotique et au

sang. Pendant cette période, le liquide amniotique présente toujours une concentration moléculaire supérieure à celle du liquide allantoïdien, et se rapprochant, par conséquent, de celle du sang. Il ne subit, en effet, qu'indirectement, c'est-à-dire par l'intermédiaire du liquide allantoïdien, l'influence de l'urine très diluée du fœtus.

Pendant une seconde période de la vie fœtale, la vessie communique à la fois avec l'allantoïde, par l'ouraque, et avec l'amnios, par l'urèthre. L'urine se déverse des deux côtés, et dilue également les deux liquides allantoïdien et amniotique, qui ont alors même concentration moléculaire.

Enfin, pendant une troisième et dernière période, l'ouraque s'oblitère, l'urèthre seul restant perméable. Ici les conditions sont inverses de ce qu'elles étaient dans la première période. Cette fois, c'est le liquide amniotique qui offre la concentration moléculaire la plus faible, se rapprochant le plus de celle de l'urine fœtale, et présentant de grandes variations dans sa composition, ce qui, de nouveau, est tout à fait conforme avec la théorie de l'origine urinaire de ce liquide. Pendant cette période, le liquide allantoïdien est plus concentré que le liquide amniotique, car il ne subit l'influence diluante de l'urine fœtale qu'indirectement, par l'intermédiaire du liquide amniotique qui lui cède de l'eau.

L'auteur a fait également des dosages de sels, de chlorures, etc., de ces liquides aux différentes phases de la vie intra-utérine, ainsi que du sérum sanguin et de l'urine. Il a étendu ses recherches à d'autres espèces animales. L'objet qu'il a choisi me paraît extrêmement favorable pour la solution de la question posée. Les chan-

gements de concentration et de composition des liquides allantoïdien et amniotique, qui coïncident avec les changements anatomiques de perméabilité de l'ouraque et de l'urèthre, constituent une preuve décisive de l'exactitude de l'origine principalement urinaire de ces liquides.

J'ai l'honneur de proposer à la Classe d'insérer le travail de M. Jacqué et les figures qui l'accompagnent dans le recueil des *Mémoires* in-8° et de voter des remerciements à l'auteur. »

Ces conclusions, auxquelles se rallie M. Masius, second commissaire, sont adoptées par la Classe.

COMMUNICATIONS ET LECTURES.

Sur les variations journalières de la latitude et du méridien dans le système de l'axe instantané; par F. Folie, membre de l'Académie.

Aussitôt que j'eus envoyé à sir G.-H. Darwin ma *Recherche trigonométrique de la nutation de l'axe instantané*, il me répondit que mes formules concordaient avec celles d'Oppolzer, et démontraient que cette nutation est nulle, c'est-à-dire que les deux termes par lesquels je l'exprimais se détruisaient l'un l'autre.

Cette observation d'un géomètre aussi éminent ne laissa pas de me frapper.

Bientôt cependant je me rassurai et lui écrivis qu'il

faisait erreur, que mes deux termes ne peuvent s'entre-détruire, puisque la période du premier est de $\frac{305}{306}$ jours, celle du second de 305 jours *d'après Oppolzer et tous les astronomes.*

Je n'ai pas encore reçu de réponse à cette dernière lettre, écrite depuis un an.

Je me décidai donc à publier dans les *Annales de la Société scientifique de Bruxelles* ma démonstration telle que je l'avais communiquée *in extenso* à sir Darwin.

Des tirés à part en ont été adressés à plusieurs astronomes distingués; j'ai reçu quelques accusés de réception, mais aucune réfutation.

La grande importance de ce sujet m'a engagé à en poursuivre l'étude, et je suis arrivé à cette conclusion que, si même sir Darwin avait raison, si la nutation eulérienne de l'axe instantané était nulle, si les deux termes par lesquels je l'exprime s'entre-détruisaient, le choix du pôle instantané n'en serait pas moins inacceptable en astronomie, parce qu'il repose sur une erreur géométrique tellement grave qu'il est incroyable que personne ne l'ait encore constatée.

Cette erreur consiste à croire que la période du mouvement du pôle instantané autour du pôle géographique est de 305 jours.

Si Oppolzer, Tisserand, tous les astronomes et moi-même nous avons suivi cette erreur pendant trente ans, cela tient à une interprétation incorrecte de formules analytiques correctes.

Voici le développement de ces formules, dans lequel nous suivons, en le simplifiant un peu, le texte d'Oppolzer :

Les vitesses angulaires de la Terre autour de ses axes

principaux sont, dans le cas où il n'existe pas de forces perturbatrices :

$$l = \gamma \cos(\mu t - \sigma), \quad m = \gamma \sin(\mu t - \sigma), \quad n = \text{constante}.$$

α', β', γ' désignant les angles que l'axe instantané fait avec ces trois axes, Γ celui que fait avec l'axe des x sa projection sur l'équateur, on a

$$\cos\alpha' = \sin\gamma' \cos\Gamma, \quad \sin\alpha' = \sin\gamma' \sin\Gamma$$

$$= \frac{\gamma}{\omega}\cos(\mu t - \sigma), \qquad = \frac{\gamma}{\omega}\sin(\mu t - \sigma)$$

$$\omega = \sqrt{l^2 + m^2 + n^2} = n$$

aux quantités près du second ordre.

« On voit donc que l'axe instantané décrit, autour de l'axe de la Terre, une surface conique dont l'ouverture est déterminée par $\sin\gamma' = \frac{\gamma}{\omega} \cdots$ On trouve, pour la période d'un tour, $\frac{2\pi}{\mu} = 304.8$ jours moyens. » (Oppolzer, p. 151.)

Toute cette analyse est correcte.

Mais absolument incorrecte est la conclusion suivante, que les astronomes en tirent :

La période de la variation de la latitude astronomique (pôle instantané) est de 305 jours. (Oppolzer, p. 155.)

Cela serait vrai si l'axe de la Terre (Z) était fixe.

Mais il ne l'est pas, puisqu'il décrit, en $\frac{305}{306}$ jours, en vertu des mouvements diurne et eulérien, un cône d'ouverture $\frac{\gamma}{\omega}$ autour de l'axe du plan invariable.

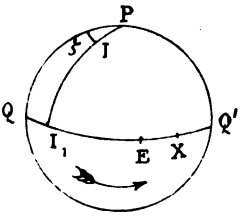
Si donc on peut dire, au point de vue géographique, c'est-à-dire en considérant l'axe de la Terre (Z) comme fixe, tant dans celle-ci que dans l'espace, que le pôle instantané décrit en 305 jours un cercle autour du pôle

d'inertie, au point de vue astronomique, c'est-à-dire par rapport à une étoile fixe, c'est radicalement faux.

On me répondra : Vous-même avez déclaré qu'on peut considérer les axes principaux de la Terre comme fixes. D'accord, pourvu que le Ciel soit considéré comme mobile. Celui-ci est donc animé d'un mouvement uniforme autour de l'axe principal Z. Le mouvement eulérien se traduit, comme on vient de le voir, par un mouvement du pôle instantané d'une période de 305 jours autour de cet axe.

La projection du pôle instantané sur le Ciel subira donc deux mouvements : le mouvement diurne de la Terre, en sens inverse, et le mouvement direct de 305 jours ; l'argument en sera $-\varphi + \mu t - \sigma$, ou, en retournant à la Terre mobile et au Ciel fixe, $\varphi + (\mu t - \sigma)$.

Ce point est d'une importance tellement capitale qu'il ne sera pas superflu de le prouver analytiquement.



Soient PQ le colure des solstices, P et QQ' le pôle et l'équateur géographiques, I le pôle instantané, E l'équinoxe, X le point d'intersection de l'axe des x avec l'équateur, I_1 la projection du pôle instantané sur ce plan.

On a

$$EX = \varphi. - I_1X = \Gamma = \mu t - \sigma.$$

L'argument du mouvement du pôle instantané est l'angle

$$\zeta = QI_1 = QE - I_1E = \frac{\pi}{2} + \Gamma + \varphi = \varphi + (\mu t - \sigma) + \frac{\pi}{2},$$

comme nous venons de le trouver par un raisonnement purement géométrique.

La période du mouvement du pôle instantané est donc de $\frac{305}{3'14}$ jours, celle du mouvement du pôle géographique de $\frac{305}{3'6}$ jours.

La latitude astronomique d'un lieu fixe de la Terre est donc sujette à des *variations journalières*, de même que la *hauteur du pôle* (géographique). Nous répétons à dessein pour la dixième fois cette expression de Laplace, qui ne devait pas, selon M. Radau (*), inconsidérément soutenu par M. Tisserand, être prise au pied de la lettre.

A quoi bon, dès lors, ce choix de pôle instantané, qui, selon les astronomes, devait ne donner lieu qu'à une période de 305 jours dans la variation des latitudes?

Choix d'autant moins justifiable qu'il rend impossible une définition correcte de l'heure et, par suite, de l'ascension droite, comme je l'ai dit depuis longtemps, et qu'il conduit à faire usage de formules incorrectes pour l'expression des variations en ascension droite et en D.

Car si l'on affecte de l'indice 1 les notations relatives à l'axe instantané, on doit écrire :

$$\Delta\delta_1 = \sin\alpha_1\Delta\theta_1 + \cos\alpha_1 \sin\theta_1\Delta\psi_1$$

$$\Delta\alpha_1 = (\cos\theta_1 + \sin\alpha_1 \operatorname{tg}\delta_1)\sin\theta_1\Delta\psi_1 - \cos\alpha_1 \operatorname{tg}\delta_1\Delta\theta_1$$

(*) *Bulletin astronomique*, 1890. Voir ma réponse dans le *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique*, 1892.

Au lieu de ces formules, les astronomes écrivent simplement :

$$\Delta\delta_1 = \sin\alpha\Delta\theta_1 + \cos\alpha\sin\theta\Delta\psi_1 \ ,$$

$$\Delta\alpha_1 = (\cos\theta + \sin\alpha\,\mathrm{tg}\,\delta)\sin\theta\Delta\psi_1 - \cos\alpha\,\mathrm{tg}\,\delta\Delta\theta_1,$$

formules indémontrables : première incorrection;

Ils font

$$\Delta\theta_1 = \Delta\psi_1 = 0$$

quant à la nutation eulérienne : seconde incorrection;

Dans leur calcul de α, ils négligent encore cette nutation : troisième incorrection;

Enfin c'est α_1, donc φ_1 qu'ils devraient calculer; je les mets au défi de le faire, puisque leur méridien, qui devrait être fixe comme celui qui sert d'origine à φ_1, est sujet lui-même à des *variations journalières* : quatrième incorrection.

Dans le système de l'axe instantané, la latitude et le méridien subissent donc des variations journalières dont les astronomes ne tiennent nul compte, persuadés qu'ils sont que la nutation eulérienne se traduit simplement par un mouvement, d'une période de 305 jours, du pôle instantané autour du pôle géographique.

Finiront-ils par abandonner ce système radicalement vicieux, ou, du moins, quelqu'un d'entre eux tentera-t-il de me réfuter autrement qu'en disant, comme plusieurs l'ont fait : il s'agit de si peu de chose?

Les tristes expériences que j'ai faites depuis dix ans me permettent d'en douter.

—

Sur la présence de cristalloïdes chez les Autobasidiomycètes;
par Charles Van Bambeke, membre de l'Académie.

Dans un mémoire sur le mycélium de *Lepiota meleagris*, que j'ai eu l'honneur de présenter à la Classe, à la séance du mois d'octobre 1901 (1), il est notamment question des cristalloïdes renfermés dans certaines hyphes du mycélium et du carpophore de l'espèce susdite.

Je signale cet exemple comme étant probablement le seul connu jusqu'alors de la présence de cristalloïdes chez un Champignon supérieur du groupe des Basidiomycètes, et j'ajoute en note que je venais de découvrir aussi des hyphes à cristalloïdes chez un autre Lépiote : *L. cepaestipes*.

Depuis lors, ayant également rencontré des cristalloïdes chez six autres espèces du même genre (2), l'idée me vint d'examiner, à ce point de vue, les préparations microscopiques d'Autobasidiomycètes dont je dispose en ce moment.

Ce sont les résultats fournis par cet examen qui font l'objet de la présente notice.

---

(1) Ce mémoire est sous presse en ce moment.

(2) Dans mon travail : *Hyphes vasculaires du mycélium des Autobasidiomycètes* (MÉMOIRES IN-8° DE L'ACAD. ROY. DE BELGIQUE, t. LII, 1894), des cristalloïdes, sans être signalés dans le texte, sont représentés chez *L. cepaestipes*, pl. II, fig. 10, et chez *L. cristata*, pl. III, fig. 2 et 3. Quelques cristalloïdes se voient aussi, pl. II, fig. 6, à côté d'une hyphe vasculaire du rhizomorphe subcortical d'*Armillaria mellea*.

Comme il s'agissait de préparations toutes faites et plus ou moins anciennes, je ne pouvais songer à déceler la nature albuminoïde des cristalloïdes par certaines réactions caractéristiques, telle la coloration bleue obtenue en traitant les tissus par une solution de ferrocyanure de potasse acidulée par l'acide acétique, puis, après lavage à l'eau, par le chlorure ferrique. J'ai donc pris pour guide les autres caractères observés chez les cristalloïdes de *L. meleagris*, caractères fournis par la forme, les dimensions, la réfringence, la colorabilité, le siège et le groupement de ces formations. En procédant ainsi, j'ai pu reconnaître positivement les cristalloïdes là où ils se rencontrent.

Les préparations qui ont servi aux recherches avaient été fixées de diverses façons : la plupart par une solution d'acide osmique de $^1/_2$ à 1 %, un certain nombre par l'alcool à 90°, quelques-unes par la liqueur de Flemming ou par la solution aqueuse de sublimé. Le colorant habituel a été le mélange Biondi-Heidenhain ; parmi les autres teintures employées, je citerai la safranine, l'éosine, la fuchsine, le picro-carmin, l'hématoxyline.

Les préparations des différentes parties du carpophore (stipe, chapeau, lamelles; péridium, glèbe) consistent en des coupes faites dans différentes directions; il en est de même des préparations de gros cordons mycéliens; quant aux minces filaments mycéliens, ils ont été préparés par dissociation. A part quelques rares préparations conservées dans la glycérine, toutes l'ont été dans le baume.

J'ai pu utiliser des préparations se rapportant à cent quarante-cinq espèces se répartissant comme il suit : cent quarante appartenant au groupe des Hyménomycètes et cinq seulement à celui des Gastromycètes. Les Hymé-

nomycètes viennent se ranger dans quarante-quatre genres, dont trente-sept de la famille des Agaricacées, six de celle des Polyporacées et un seul genre de la famille des Clavariacées. Les cinq Gastromycètes examinés se rangent dans autant de genres appartenant à trois familles, savoir : les Lycoperdées, les Nidulariacées et les Hyménogastracées (voir les tableaux ci-annexés).

Pour certaines espèces, j'ai pu rechercher les cristalloïdes dans le mycélium et les diverses parties du carpophore : stipe, chapeau, lamelles, parfois la volve chez les espèces qui la possèdent; pour d'autres, j'ai pu disposer seulement soit du mycélium, soit du carpophore ou bien de certaines parties de ce dernier. Les tableaux ci-joints fournissent, à cet égard, les renseignements voulus.

Comme il ressort de ces tableaux, les cristalloïdes ont été rencontrés chez cent dix-neuf espèces sur les cent quarante-cinq examinées. Toutefois, je dois ajouter que du résultat négatif fourni par les vingt-six espèces restantes, on ne peut pas absolument conclure à l'absence de cristalloïdes chez ces dernières. En effet, il faut tenir compte de ce que les préparations dont je disposais n'étaient pas toutes également favorables aux recherches en question. Cela s'applique surtout à quelques rares préparations faites à l'aide d'exemplaires d'herbier; alors que, dans ces préparations, les hyphes vasculaires paraissent bien conservées, les cristalloïdes, plus ou moins déformés, sont souvent difficilement reconnaissables. De plus, et cela arrive principalement quand les cristalloïdes ne sont pas très abondants, il faut souvent parcourir un grand nombre de coupes avant de constater leur présence. Enfin, pour certaines espèces, je n'avais à ma

disposition que des préparations du chapeau et des lamelles, précisément des parties où les cristalloïdes font défaut ou sont très rares.

Sans doute, la liste des Autobasidiomycètes chez lesquels j'ai recherché les cristalloïdes présente de nombreuses lacunes. Ainsi, parmi les Hyménomycètes, je n'ai pu disposer d'aucune espèce de la famille des Thélephoracées ni de celle des Hydnacées; dans la famille des Clavariacées, deux espèces seulement du seul genre *Clavaria* ont été examinées; dans les autres familles des Hyménomycètes, plusieurs genres ont dû être négligés, et ceux utilisés étaient représentés par un nombre très inégal d'espèces. Enfin, comme on l'a vu, parmi les Gastromycètes, mes investigations n'ont porté que sur cinq espèces se rangeant dans autant de genres et appartenant à trois familles.

Malgré ces lacunes, je crois pouvoir tirer de mes recherches les conclusions qui suivent :

1. La présence de cristalloïdes, aussi bien dans la partie végétative que dans le carpophore, constitue la règle chez les Champignons supérieurs du groupe des Autobasidiomycètes (Hyménomycètes et Gastromycètes).

2. Les cristalloïdes sont plus ou moins nombreux d'après les genres et, souvent aussi, d'après les espèces d'un même genre.

3. En général, chez les Hyménomycètes stipités (la plupart des Agaricacées, beaucoup de Polyporacées) renfermant des cristalloïdes, le nombre et le volume de ces formations vont en diminuant à mesure qu'on s'éloigne de la partie végétative pour se rapprocher de l'hyménium : surtout abondants et, en partie, volumineux dans le mycélium, la volve quand elle existe, et la base du stipe,

les cristalloïdes deviennent d'autant moins nombreux et moins volumineux qu'on se rapproche davantage du sommet du stipe; ils diminuent encore en nombre et se rapetissent dans le pileus et, plus encore, dans les lamelles.

4. La forme des cristalloïdes varie; toutefois, comme nous l'avons déjà constaté pour ceux de *L. meleagris*, la forme de loin la plus fréquente est celle d'un rhombe régulier, forme rencontrée également chez des Ptéridophytes, divers Phanérogames, et aussi dans des tissus animaux (voy. figures). La forme sphérique se rencontre souvent (fig. 2, *s*), et l'on trouve, entre elle et la forme rhombique, de nombreuses formes intermédiaires. Enfin, mais plus rarement, existent des formes se rapprochant de celles désignées sous le nom de cristalloïdes imparfaits.

5. Ce que j'ai constaté touchant les dimensions des cristalloïdes, chez *L. meleagris*, se vérifie chez toutes les espèces examinées, c'est-à-dire qu'à partir de cristalloïdes très petits, se trouvant en quelque sorte à la limite de l'observation microscopique, on arrive, en passant par une foule de dimensions intermédiaires, à rencontrer des cristalloïdes relativement volumineux, mesurant jusqu'à 9 μ; ceux de 3 μ, 5 μ, 6 μ sont surtout fréquents. Dans les indications que renferment les tableaux ci-joints, j'entends par grands ou gros cristalloïdes, ceux qui dépassent 3 μ, et par petits cristalloïdes, ceux dont les dimensions restent inférieures à ce chiffre. Fréquemment, seuls des petits cristalloïdes se rencontrent dans le chapeau et les lamelles; mais ils existent aussi, de façon constante et en nombre variable, dans les parties renfermant de gros cristalloïdes.

6. La substance des cristalloïdes est homogène et très

réfringente; elle rappelle, sous ce rapport, le contenu de beaucoup d'hyphes vasculaires. Elle se comporte aussi comme ce contenu vis-à-vis de l'acide osmique et des diverses teintures. L'affinité entre la substance des cristalloïdes et celle du contenu homogène de beaucoup d'hyphes vasculaires ressort encore du fait de la présence de cristalloïdes dans certaines de ces hyphes; tantôt les cristalloïdes sont plongés dans le contenu homogène (fig. 5, fig. 8, *b*), tantôt ce contenu et les cristalloïdes occupent séparément une même cellule (fig. 8, *a*, *c*) (1). La substance des cristalloïdes est souvent nettement érythrophile, c'est-à-dire qu'elle jouit de la propriété de se colorer surtout par les matières rouges ou jaunes. (Je renvoie, pour plus de détails à ce sujet, à mon mémoire sur le mycélium de *L. meleagris*, déjà cité.)

7. Eu égard à leur siège, les cristalloïdes des Autobasidiomycètes doivent se ranger dans la catégorie des cristalloïdes cytoplasmiques de Zimmermann. Les hyphes qui les renferment méritent d'être désignées sous le nom d'*hyphes à cristalloïdes*. Fait digne de remarque, j'ai aussi rencontré des cristalloïdes dans les sphérocystes de certaines espèces du genre Lactaire. Aux endroits très riches en cristalloïdes, ceux-ci sont souvent disposés, à l'intérieur des hyphes, soit en séries (fig. 1; fig. 6, *a*, *b*, *c*; fig. 7, *b*), soit sous forme d'agglomérations consistant parfois en un nombre considérable d'éléments (fig. 2, 3, 4; fig. 7, *a*); certaines cellules paraissent alors littéralement bourrées de cristalloïdes.

---

(1) J'avais déjà constaté cette présence dans certaines hyphes vasculaires du mycélium de *L. meleagris*, mais je la retrouve, beaucoup plus nette et plus fréquente, dans des hyphes vasculaires de rhizomorphe d'*Armillaria mellea*, et de la base du stipe de *Boletus pachypus*.

8. Les cristalloïdes des Autobasidiomycètes doivent probablement être considérés, non comme des produits de dégénérescence, mais comme des matériaux nutritifs de réserve. Ainsi que j'en ai fait la remarque, en parlant de ceux rencontrés chez *L. meleagris*, il est une particularité qui fournit, ce me semble, un sérieux argument en faveur de cette opinion : c'est la diminution progressive du nombre des cristalloïdes et la disparition graduelle des grands cristalloïdes qu'on observe fréquemment en s'éloignant de la partie végétative pour se rapprocher de l'hyménium; c'est-à-dire que les choses se passent comme si les cristalloïdes étaient utilisés au fur et à mesure, servant ainsi à l'édification du carpophore et spécialement de l'hyménium.

Dans les tableaux qui suivent, les majuscules placées à la suite des noms spécifiques désignent les parties examinées et signifient :

M = Mycélium.
V = Volve.
S = Stipe.
C = Chapeau.
L = Lamelles.
P = Péridium.
G = Glèbe.

Le signe ? placé à la suite d'une majuscule indique que, dans la partie examinée, on n'a pas rencontré de cristalloïdes.

Hymenomycetineae.

GENRES.	ESPÈCES A CRISTALLOÏDES.	ESPÈCES SANS CRISTALLOÏDES.	*Remarques.*
		Agaricaceae.	
Amanita Pers. . . .	*Phalloides* (Fries) Sacc. V. S. C.? L.?	. . . . .	Nombreux cristalloïdes dans les parois et la moelle du stipe, mais surtout dans le bulbe et la volve.
	Mappa (Fries) Sacc. S. . . .	. . . . .	Cristalloïdes peu nombreux.
	Caesaria Scop. S.	. . . . .	Nombreux cristalloïdes.
	Muscaria (L.) Pers. S. . . .	. . . . .	Cristalloïdes abondants par places.
	Pantherina (DC.) Sacc. M. S.	. . . . .	Cristalloïdes surtout nombreux dans le mycélium et le bulbe.
	Rubescens (Fries) Sacc. S. C. L.?	. . . . .	Cristalloïdes assez nombreux dans le stipe, rares dans le chapeau.
	Spissa (Fries) Sacc. S. C.		
	Junquillea Quél. S.	. . . . .	Par places, petits cristalloïdes.
Amanitopsis Roze .	*Vaginata* (Bull.) Roze. S. . .	. . . . .	Cristalloïdes clairsemés dans les parois du stipe, mais très abondants dans la moelle où abondent aussi les hyphes vasculaires.

Gastromycetineae.

GENRES.	ESPÈCES A CRISTALLOÏDES.	ESPÈCES SANS CRISTALLOÏDES.	*Remarques.*
		Hymenogastraceae.	
Rhizopogon Fries. .	*Luteolus* Fries. P. G.? . . .	. . . . .	Rares cristalloïdes dans le péridium.
		Nidulariaceae.	
Cyathus Hall. . . .	*Vernicosus* (Bull.) DC. M. .	. . . . .	Cristalloïdes peu abondants.
		Lycoperdae.	
Scleroderma Pers. .	*Vulgare* Fries. M.? P. G. . .	. . . . .	Je ne constate pas avec certitude la présence de cristalloïdes dans le mycélium; nombreux cristalloïdes dans le péridium, plus rares et plus petits dans la glèbe.
Lycoperdon L.. . .	*Caelatum* Bull. M. P. G. . .	. . . . .	Cristalloïdes abondants, par places, dans le mycélium; nombreux cristalloïdes dans le péridium et dans la glèbe.
Tulostoma Pers. . .	*Mammosum* Bull. M.? S. . .	. . . . .	Je ne découvre pas de cristalloïdes dans le mycélium.

GENRES.	ESPÈCES A CRISTALLOÏDES	ESPÈCES SANS CRISTALLOÏDES.	*Remarques.*
Tricholoma Sacc. . .	*Rutilans* (Schaeff.) Sacc. M.S.C.	. . . . .	Cristalloïdes assez nombreux dans le mycélium, peu nombreux et la plupart petits dans le stipe et surtout dans le chapeau.
	Equestre (L.) Sacc. S. . . .	. . . . .	Cristalloïdes rares et petits, surtout accumulés par places.
	Amethystinum Fries. S. . .	. . . . .	Rares cristalloïdes.
	Nudum (Bull.) Sacc. S. . . .	. . . . .	Assez nombreux cristalloïdes.
	Imbricatum (Fries) Sacc. S. C. L.	. . . . .	Cristalloïdes nombreux dans le stipe, moins nombreux avec prédominance de petits cristalloïdes dans le chapeau et les lamelles.
	Striatum Schaeff. M. . . .	. . . . .	Nombreux cristalloïdes.
		Ionides (Bull.) Sacc. S.?	
		Terreum (Schaeff.) Sacc. M.?	La préparation laisse à désirer.
Clitocybe Sacc. . . .	*Clavipes* (Pers.) Sacc. S. C. L.	. . . . .	Cristalloïdes nombreux, par places, dans le stipe; plus rares, avec absence de gros cristalloïdes, dans le chapeau et surtout dans les lamelles.
	Fumosa (Pers.) Alb. et Schwein. M. S.	. . . . .	Nombreux cristalloïdes, quelques uns

	Infundibuliformis (Schaeff.) Sacc. M. S. G.? L.?	. . . . .	Nombreux cristalloïdes en certains endroits des filaments mycélieus; moins nombreux, petits et surtout accumulés par places dans le stipe.
	Expallens (Pers.) Sacc. M. .	. . . . .	Rares cristalloïdes.
	Phyllophila (Fries) Sacc. S. .	. . . . .	Cristalloïdes peu nombreux, la plupart petits.
	Virens (Scop.) Sacc. M. S. .	. . . . .	Cristalloïdes peu nombreux et petits.
		Laccata (Scop.) Sacc. S.? .	
		Cyathiformis (Fries) Sacc. S.?	Préparation faite avec exemplaire d'herbier.
		Catina (Fries) Sacc. S.? . .	Préparation faite avec exemplaire d'herbier.
Collybia Sacc. . . .	*Velutipes* (Curt.) Sacc. S. . .	. . . . .	Nombreux cristalloïdes dans la partie inférieure du stipe ainsi que dans la pseudorhize.
	Fusipes (Bull.) Sacc. S. . .	. . . . .	Petits cristalloïdes dans la pseudorhize; existence douteuse dans le stipe proprement dit.
	Confluens (Pers.) Sacc. S. .	. . . . .	Petits cristalloïdes.
	Dryophila (Bull.) Sacc. M. S.	. . . . .	Cristalloïdes peu nombreux, mais atteignant dans le mycélium de plus fortes dimensions que dans le stipe.
		Butyracea (Bull.) Sacc. S.? .	Exemplaires d'herbier.
		Tuberosa (Bull.) Sacc. S.? .	

GENRES.	ESPÈCES A CRISTALLOÏDES.	ESPÈCES SANS CRISTALLOÏDES.	*Remarques.*
Mycena Sacc. . . .	*Pura* (Pers.) Sacc. S. . . .	. . . . .	Cristalloïdes rares et petits.
		Galericulata (Scop.) Sacc. S.?	
		Species?	Préparation provenant d'exemplaire d'herbier.
Pleurotus Sacc. . .	*Ostreatus* (Jacq.) Sacc. S. C. .	. . . . .	Cristalloïdes nombreux dans le stipe, moins nombreux, avec prédominance de petits cristalloïdes, dans le chapeau.
	Conchatus Bull. C. L. . . .	. . . . .	Cristalloïdes peu nombreux, la plupart petits.
Hygrophorus Fries .	*Conicus* (Scop.) Fries. S. . .	. . . . .	Cristalloïdes assez nombreux en certains points, mais petits.
		Niveus (Scop.) Fries. S.?	
		Psittacinus Fries. S.?	
Lactarius Fries . .	*Torminosus* (Schaeff.) Fries. S.	. . . . .	Cristalloïdes assez nombreux par places.
	Pubescens Fries. M. S. C. L.	. . . . .	Nombreux cristalloïdes dans le mycélium; plus ou moins nombreux dans le stipe, notamment dans la couche corticale et dans les travées intermédiaires aux sphérocystes; se rencontrent aussi dans ces derniers; plus rares et petits dans le chapeau et les lamelles.

Velleteus Fries. S. C. L.?	. . . . .	Cristalloïdes nombreux dans le stipe; forme sphérique fréquente; plus rares avec prédominance de petits cristalloïdes dans le chapeau.
Piperatus (Scop.) Fries. S. C. L.?	. . . . .	Cristalloïdes nombreux et petits dans le stipe; très rares et petits dans le chapeau.
Controversus (Pers.) Fries. M. S. C. L.?	. . . . .	Les cristalloïdes, plutôt rares dans les filaments mycéliens, sont, par contre, très nombreux et la plupart volumineux à l'union du mycélium avec le stipe; nombreux aussi et souvent volumineux dans le stipe; assez nombreux, mais en général petits dans le chapeau.
Deliciosus (Schaeff.) Fries. S. C. L.	. . . . .	Cristalloïdes nombreux dans certaines coupes du stipe, plus rares et petits dans le chapeau et les lamelles.
Chrysorheus Fries. M.? S. C.? L.?	. . . . .	Rares et petits cristalloïdes dans le stipe.
Rufus (Scop.) Fries. S. C.? L.?	. . . . .	En divers endroits du stipe, cristalloïdes nombreux, la plupart petits.
Obnubilis Lasch. C. L.? . .	. . . . .	Dans le chapeau, cristalloïdes rares et petits.
Plumbeus (Bull.) Fries. S. C. L.?	. . . . .	Petits cristalloïdes en divers points du stipe et du chapeau.
Blennius Fries. S. C. L.? . .	. . . . .	Cristalloïdes nombreux en divers points du stipe, rares et petits dans le chapeau.
Theiogalus (Bull.) Fries. S. C. L.?	. . . . .	Cristalloïdes assez nombreux dans certaines coupes du stipe; plus rares et toujours très petits dans le chapeau.

GENRES.	ESPÈCES A CRISTALLOÏDES.	ESPÈCES SANS CRISTALLOÏDES.	*Remarques.*
	Azonites Bull. S. C. L. . . .	. . . . .	Nombreux cristalloïdes dans le stipe; assez nombreux cristalloïdes dans le chapeau et les lamelles, mais n'y atteignant pas les dimensions de certains cristalloïdes du stipe.
	Pyrogalus (Bull.) Fries. S. C.? L.?	. . . . .	Assez nombreux cristalloïdes dans le stipe.
	Turpis Fries. M. S.	. . . . .	Cristalloïdes rares dans le mycélium; par places dans le stipe, et généralement nombreux là où on les trouve.
	Volemus Fries. S. C.? L.? . .	. . . . . *Subdulcis* (Bull.) Fries. M.?	Cristalloïdes assez rares et la plupart petits dans le stipe.
Russula Pers. . . .	*Pectinata* (Bull.) Fries. S. C.? L.?	. . . . .	Par places, cristalloïdes nombreux mais petits dans le stipe.
	Emetica Fries. M. S. C.? L.? .	. . . . .	Cristalloïdes nombreux mais petits en certains endroits du mycélium; rares et petits dans le stipe.
	Cyanoxantha (Schaeff.) Fries. S.	. . . . .	Dans certaines coupes du stipe, nombreux cristalloïdes.
	Deltoa Fries. S. C. L. . . .	. . . . .	Cristalloïdes nombreux dans le stipe; cristalloïdes en divers points du chapeau et des lamelles, mais n'y attei-

		(var. densifolia).	
		Fœtens (Gers.) Fries. C.? L.?	Chez toutes ces espèces, les coupes du stipe n'ont pu être examinées.
		Heterophylla Fries. C.? L.?	
		Lepida Fries. C.? L.?. . . .	
		Rosacea Fries. S.? C.? L.? . .	
		Virescens (Schaeff.) Fries. C.? L.?	
Cantharellus Jaume Saint-Hilaire.	*Carbonarius* (Alb. et Schwein.) Sacc. M.? S.	. . . . .	La présence de très nombreux cristaux d'oxalate de calcium ne m'a pas permis de constater s'il existe ou non des cristalloïdes dans le mycélium; nombreux cristalloïdes, mais en général petits, dans le stipe.
		Cibarius Fries. S.?	
Nyctalis Fries . . .	*Asterophora* Fries. S. C.? L.?	. . . . .	Cristalloïdes dans le stipe, mais rares et la plupart petits.
Marasmius Fries . .	*Rotula* (Scop.) Fries. M. S.? C.? L.?		
		Oreades Fries. S.? C.? L.?	
		Urens Fries. S.?	
Lentinus Fries . . .	*Cochleatus* Fries. S. C.? L.?	. . . . .	Nombreux cristalloïdes dans le stipe.
	Tigrinus (Bull.) Fries. S. C.? L.?	. . . . .	Cristalloïdes nombreux, par places, dans le stipe.
Panus Fries	*Stypticus* (Bull.) Fries. S C. L.	. . . . .	Coupes provenant d'un exemplaire d'herbier. Cristalloïdes plus ou moins déformés et difficiles à reconnaître.
Schyzophyllum Fries.	. . . . .	*Commune* Fries.?	

GENRES.	ESPÈCES A CRISTALLOÏDES.	ESPÈCES SANS CRISTALLOÏDES.	*Remarques.*
Volvaria Sacc. . . .	*Speciosa* (Fries) Sacc. V. S. C. L.	. . . . .	Très nombreux cristalloïdes dans la volve et dans le bulbe, dont plusieurs gros; cristalloïdes assez nombreux dans le chapeau et les lamelles, mais n'y atteignant pas les dimensions des gros cristalloïdes du stipe; petits cristalloïdes surtout dans les lamelles.
Pluteus Sacc. . . .	*Cervinus* (Schaeff.) Sacc. S.C.L.	. . . . .	Stipe renfermant de nombreux cristalloïdes, surtout dans la moelle; cristalloïdes moins nombreux dans le chapeau et les lamelles, et n'y atteignant pas le fort volume de beaucoup de ceux du stipe.
Clitopilus Sacc . . .	*Prunulus* (Scop.) Sacc. S. C. L.?	. . . . .	Cristalloïdes nombreux dans le stipe, rares et petits dans le chapeau.
Nolanea Sacc. . . .	*Pascua* (Pers.) Sacc. S. C. L.	. . . . .	Dans toutes ces parties, cristalloïdes rares et petits.
Pholiota Sacc. . . .	*Mutabilis* (Schaeff.) Sacc. S. C.? L.?	. . . . .	Cristalloïdes assez abondants dans la moelle, surtout à la base du stipe, plus rares ailleurs.
	Destruens (Brond.) Sacc. S. C. L.	. . . . .	Nombreux cristalloïdes dans le stipe, assez nombreux dans le chapeau, plus rares dans les lamelles, et n'y atteignant pas les dimensions des gros cristalloïdes du stipe.
	Squarrosa (Müll.) Sacc. S. C. L.?	. . . . .	Cristalloïdes assez nombreux, surtout par places, dans le stipe; rares et petits dans le chapeau.

			[illegible] le chapeau, plus rares dans les lamelles.
	Aurivella (Batsch) Sacc. S. .	. . . . .	Cristalloïdes rares et la plupart petits.
	Terrigena (Bull.) Sacc. S. C. L.	. . . . .	Nombreux cristalloïdes dans le stipe; petits cristalloïdes en divers points du chapeau, très rares dans les lamelles.
Inocybe Sacc. . . .	*Rimosa* (Bull.) Sacc. M.? S. C. L.?	. . . . .	Cristalloïdes rares et petits dans les coupes du stipe et du chapeau; je n'en découvre pas dans le mycélium, mais la préparation laisse à désirer.
	Fastigiata (Schaeff.) Sacc. S. C. L.	. . . . .	Cristalloïdes nombreux dans le stipe, rares et petits dans le chapeau et les lamelles.
Hebeloma Sacc. . .	*Crustuliniformis* (Bull.) Sacc. M S. C.? L.?	. . . . .	Cristalloïdes assez rares dans le mycélium; assez nombreux, mais n'atteignant pas de fortes dimensions dans le stipe.
Naucoria Sacc.. . .	*Pediades* (Fries) Sacc. M. S. C. L.	. . . . .	Cristalloïdes assez nombreux mais petits dans le mycélium; rares et petits dans le stipe, le chapeau et les lamelles.
	Semiorbicularis (Bull.) Sacc. M. S.	. . . . .	Cristalloïdes nombreux, par places, dans le mycélium; rares dans le stipe.
	Tabacina DC. S. C.? L.? . .	. . . . .	Cristalloïdes dans la moelle du stipe.
Galera Sacc.	*Tenera* (Schaeff.) Sacc. S. C ? L.?	. . . . .	Rares cristalloïdes dans le stipe.
Tubaria Worth. Smith.	. . . . .	*Furfuracea* (Pers.) Sacc. S.? C.? L.?	
Crepidotus Sacc. . .	. . . . .	*Mollis* (Schaeff.) Sacc. C.? L.?	

GENRES.	ESPÈCES A CRISTALLOÏDES.	ESPÈCES SANS CRISTALLOÏDES.	*Remarques.*
Cortinarius Fries. .	*Mucosus* (Bull.) Fries. S. C. L.	. . . . .	Cristalloïdes nombreux dans le stipe et le chapeau, plus rares dans les lamelles.
	Glaucopus (Schaeff.) Fries. S. C. L.	. . . . .	Assez nombreux cristalloïdes dans le stipe et le chapeau, plus rares et avec prédominance des petits dans les lamelles.
	Cœrulescens Fries. S. C. L.?	. . . . .	Cristalloïdes nombreux dans le stipe, rares et petits dans le chapeau.
		Cinnamomeus (L.) Fries. S.? C.? L.?	Coupes d'un exemplaire d'herbier.
Paxillus Fries. . . .	*Involutus* (Batsch) Fries. M. C. L.?	. . . . .	Cristalloïdes assez nombreux en certains points du mycélium, très rares et petits dans le chapeau.
	Atratomentosus (Batsch) Fries. S. C. L.	. . . . .	Nombreux cristalloïdes dans le stipe; assez nombreux et petits dans le chapeau, rares dans les lamelles.
Agaricus L.	*Campestris* L. M. S. C. L. .	. . . . .	Nombreux cristalloïdes dans le mycélium et dans le stipe, beaucoup de ceux du mycélium atteignant des dimensions plus fortes; cristalloïdes assez nombreux, la plupart petits, dans le chapeau, plus rares et petits dans les lamelles.

	Arvensis Schaeff S. C. L.	. . . . .	Stipe renfermant de nombreux cristalloïdes, surtout dans la moelle; cristalloïdes assez nombreux dans le chapeau, plus rares dans les lamelles.
Stropharia Sacc. . .	*Melasperma* (Bull.) Sacc. M. S. C L.	. . . . .	Très nombreux cristalloïdes dans le mycélium, nombreux dans le stipe, peu nombreux et petits dans le chapeau et les lamelles.
	Æruginosa (Curt.) Sacc. M. S. C.? L.?	. . . . .	Nombreux cristalloïdes dans le mycélium, les plus gros l'emportant sur les plus gros du stipe; nombreux cristalloïdes en certains endroits des coupes du stipe; parfois disposition en séries.
Hypholoma Sacc. . .	*Fasciculare* (Huds.) Sacc. S. .	. . . . .	Cristalloïdes assez nombreux par places. (Préparation peu favorable.)
	Sublateritium (Schaeff.) Sacc. S. C.? L.?	. . . . .	Cristalloïdes nombreux, mais n'atteignant pas de fortes dimensions dans le stipe.
	Candolleanum (Fries) Sacc. S.	. . . . .	Cristalloïdes difficilement reconnaissables. (Coupes provenant d'un exemplaire d'herbier.)
	Velutinum (Pers.) Sacc. S. C. L.	. . . . .	Dans le stipe, nombreux cristalloïdes dont plusieurs gros; moins nombreux dans le chapeau et n'y atteignant pas les dimensions des gros cristalloïdes du stipe; rares et petits dans les lamelles.

GENRES.	ESPÈCES A CRISTALLOÏDES.	ESPÈCES SANS CRISTALLOÏDES.	*Remarques.*
Coprinus Pers. . . .	*Comatus* Fries. S. C. L. . .	. . . . .	Très nombreux cristalloïdes dans le stipe, parmi lesquels plusieurs volumineux; assez nombreux dans le chapeau, plus rares dans les lamelles, et n'atteignant pas, dans ces parties, les dimensions des plus gros cristalloïdes du stipe.
	Atramentarius (Bull.) Fries. S. C. L.	. . . . .	Nombreux cristalloïdes dans le stipe, assez nombreux et petits dans le chapeau et les lamelles.
	Micaceus (Bull.) Fries. S. C. L.?	. . . . .	Cristalloïdes nombreux, mais n'atteignant pas de fortes dimensions, dans le stipe; assez nombreux et petits dans le chapeau.
	Extinctorius (Bull.) Fries. M. S. C.? L.?	. . . . .	Petits cristalloïdes en certains points du mycélium; assez nombreux petits cristalloïdes dans le stipe.
	Deliquescens (Bull.) Fries. M. S. C. L.	. . . . .	Nombreux cristalloïdes dans le mycélium et le stipe, dont plusieurs gros; petits cristalloïdes assez nombreux dans le chapeau, plus rares dans les lamelles.
	Stercorarius Fries. S. C. L. .	. . . . .	Cristalloïdes nombreux dans le stipe; petits cristalloïdes assez nombreux dans le chapeau, rares dans les lamelles.

Panaeolus Fries . .	*Papilionaceus* (Bull.) Fries. S. C. L.	. . . . .	Assez nombreux cristalloïdes, mais n'atteignant pas de fortes dimensions, dans le stipe, le chapeau et les lamelles.
	Campanulatus (L.) Sacc. S.C.L.	. . . . .	Nombreux cristalloïdes dans le stipe, rares et petits dans le chapeau et les lamelles.
Anellaria Karst. . .	*Separata* (L.) Kurst. S. . . .	. . . . .	Cristalloïdes peu nombreux.
Gomphidius Fries. .	*Viscidus* (L.) Fries. S. . . .	. . . . .	Le stipe renferme d'assez nombreux cristalloïdes.

Polyporaceae.

Boletus L.	*Chrysenteron* Fries. M. S. .	. . . . .	Nombreux cristalloïdes dans le mycélium, formant des agglomérations en certains points; dans le stipe, cristalloïdes surtout nombreux à la base; forme sphérique assez fréquente.
	Satanas Lenz. M.	. . . . .	Cristalloïdes rares et petits.
	Pachypus Fries. S.	. . . . .	Très nombreux cristalloïdes surtout à la base du stipe; plusieurs gros cristalloïdes; en divers points de la base, disposition en séries et agglomérations. Cristalloïdes dans certains hyphes vasculaires.

GENRES.	ESPÈCES A CRISTALLOÏDES.	ESPÈCES SANS CRISTALLOÏDES.	*Remarques.*
	Scaber Fries. M.	. . . . .	Nombreux cristalloïdes dont plusieurs gros.
	Luteus L. M. S. C.	. . . . .	Cristalloïdes, mais peu nombreux, dans le mycélium et le stipe; petits cristalloïdes, par places, dans le chapeau.
Gyrodon Opatowski. .	*Mougeotii* Quélet. M. . . .	. . . . .	Cristalloïdes peu nombreux.
Fistulina Bull. . . .	*Hepatica* Fries. C.	. . . . .	Cristalloïdes rares et petits (coupes d'un très jeune exemplaire).
Polyporus Mich. . .	*Adustus* (Willd.) Fries. C.. .	. . . . .	Rares cristalloïdes.
Fomes Fries	*Lucidus* (Leys) Fries. M. S.?	. . . . .	Dans les cordons mycéliens, nombreux cristalloïdes formant, en plusieurs endroits, des groupements linéaires et des agglomérations.
Trametes Fries. . .	*Trogii* Berk. C.	. . . . .	Cristalloïdes rares et petits.
		Clavariaceae.	
Clavaria L. . .	*Fusiformis* Sow. C.	. . . . . *Stricta* Pers. M.?	Petits cristalloïdes en divers points des coupes.

Gastromycetineae.

GENRES.	ESPÈCES A CRISTALLOÏDES.	ESPÈCES SANS CRISTALLOÏDES.	*Remarques.*
		Hymenogastraceae.	
Rhizopogon Fries. .	*Luteolus* Fries. P. G.? . . .	. . . . .	Rares cristalloïdes dans le péridium.
		Nidulariaceae.	
Cyathus Hall. . . .	*Vernicosus* (Bull.) DC. M. .	. . . . .	Cristalloïdes peu abondants.
		Lycoperdae.	
Scleroderma Pers. .	*Vulgare* Fries. M.? P. G. . .	. . . . .	Je ne constate pas avec certitude la présence de cristalloïdes dans le mycélium; nombreux cristalloïdes dans le péridium, plus rares et plus petits dans la glèbe.
Lycoperdon L.. . .	*Caelatum* Bull. M. P. G. . .	. . . . .	Cristalloïdes abondants, par places, dans le mycélium; nombreux cristalloïdes dans le péridium et dans la glèbe.
Tulostoma Pers. . .	*Mammosum* Bull. M.? S. . .	. . . . .	Je ne découvre pas de cristalloïdes dans le mycélium.

EXPLICATION DE LA PLANCHE.

Toutes les figures ont été dessinées au même grossissement : Obj. apochr. 0mm,3, Zeiss, oc. compensateur n° 4.

FIG. 1. Fragments d'hyphe avec cristalloïdes disposés en série, de la base du stipe de *Boletus pachypus* Fries.

FIG. 2. Agglomération de cristalloïdes. En *s*, cristalloïde sphérique. Même provenance.

FIG. 3 et 4. Autres agglomérations de cristalloïdes. En *o*, cristalloïde imparfait, de forme ovoïde. Même objet.

FIG. 5. Hyphe vasculaire renfermant, dans son contenu homogène, de nombreux cristalloïdes. Même objet.

FIG. 6. Fragment de filament mycélien de *Lepista cristata* (Alb. et Schw.) Sacc. *h. v.*, *h. v.*, *h. v.*, hyphes vasculaires; *a*, *b*, *c*, cristalloïdes disposés en séries

FIG. 7. Fragment de rhizomorphe subcortical d'*Armillaria mellea* (Vahl.) Sacc. *a*, agglomération de cristalloïdes; *b*, petits cristalloïdes disposés en série.

FIG. 8. Autre fragment du même objet. *h. v.*, *h. v.*, hyphes vasculaires, renfermant des cristalloïdes en *a*, *b*, *c*.

Fig. 3

Fig. 4

Fig. 6.

Fig. 2

Fig. 1.

Fig. 8.

Fig. 7.

Fig. 5

Recherches sur la synthèse graduelle de la chaîne benzénique (*); par Maurice Delacre, correspondant de l'Académie.

(Dixième communication.)

Sur la distillation de l'isodypnopinacoline α.

J'ai décrit sommairement, dans un mémoire antérieur (**), l'action de la chaleur sur l'isodypnopinacoline α. Le produit principal, $C^{32}H^{24}O^{2}$, me paraissait imparfaitement connu, quant à sa composition centésimale surtout, et j'avais cru pouvoir en confier l'étude à un élève étranger. En vérifiant certains points de la thèse qui me fut présentée à ce moment, je ne tardai pas à m'apercevoir, d'abord des erreurs graves qu'elle renfermait, puis du caractère étrange d'une très grande partie, pour ne pas dire de tout le mémoire.

(*) Mes communications antérieures sur ce sujet s'étagent comme suit : *Sur la dipnone* (voir Bull. de l'Acad. roy. de Belgique, 3e sér., t. XX, p. 463, 1890); *Synthèse de la benzine par l'acétophénone* (Ibid., t. XXII, p. 470, 1891); 3e communication (Ibid., t. XXVII, p. 36, 1894); 4e communication (Ibid., t. XXIX, p. 849, 1895); 5e communication (Ibid., t. XXXII, p. 95, 1896); 6e communication (Ibid., t. XXXII, p. 446, 1896); 7e communication (Bull. de la Classe des sciences, t. I, p. 64, 1900). A partir de ce moment, mes recherches sur la dypnone s'étant trouvées tendre au même but que les précédentes, ma communication *Sur l'action de la chaleur sur la dypnone* (Ibid., 3e sér., t. XXVI, p. 534, 1893) a été englobée dans la même série. La note suivante était donc la 9e communication (Bull. de la Classe des sciences, t. I, p. 68, 1900), en même temps que le titre devenait plus général.

(**) 4e communication : *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique*, t. XXIX, 1895.

Ce sont les recherches faites en vue de redresser toutes ces affirmations que je publie aujourd'hui ; elles m'ont occupé pendant deux ans et demi. Ces circonstances expliqueront pourquoi je m'y suis souvent arrêté à des détails qui pourraient paraître fastidieux. On jugera peut-être que la précision que je me suis efforcé d'atteindre est peu en rapport avec l'état actuel de la question.

Quant à moi, si je n'avais consulté que mes goûts, j'eusse certainement préféré traiter l'un ou l'autre problème capable de nous instruire mieux sur cette grande question de la synthèse du benzène.

PREMIÈRE PARTIE.

§ 1. — Action de la chaleur sur l'isodypnopinacoline α.

L'isodypnopinacoline α obtenue par la méthode de M. L. Gesché (*), et cristallisée dans l'acide acétique, a été distillée dans le vide, au bain de chlorure de zinc. Vers 400°, la masse fondue subit une réaction énergique avec dégagement gazeux. En maintenant la température de façon que la distillation se fasse lentement, on parvient à isoler, sous 300° (pr. 20 mm. environ), un liquide brun qui se sépare à froid de la résine qui l'accompagne. Le thermomètre intérieur s'élève ensuite vers 340° ou 360°, et il passe, jusque vers 380°, une résine brun-rouge translucide, qui devient cassante à froid.

(*) *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique* (Classe des sciences), p. 293, 1900.

Il reste dans le ballon distillatoire un léger résidu sous forme d'un brai feuilleté, soluble dans le benzène, mais incristallisable. En réunissant les résidus de plusieurs opérations, on peut, il est vrai, retirer un peu de produit distillable, mais la majeure partie résiste à la distillation.

Je me suis demandé si ce résidu n'est pas produit par des impuretés qui existeraient dans l'isodypnopinacoline α. J'ai donc soumis à la distillation un produit en admirables cristaux, et que je jugeais très pur (voir ci-dessous, opération VIII); le résidu n'était pas cristallisable. Je crois me rappeler cependant que des distillations datant de 1895 et faites avec un produit déjà distillé (*) n'avaient donné aucun résidu. Ce point, peu important d'ailleurs, reste donc à élucider.

Résultat d'une série de distillations :

OPÉRATIONS.	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
Isodypnopinacoline employée. .	50	100	400	169	232	200	200	63
Liquide 300° séparé de la résine.	9	12	35	13	15	15	8	7
Résine 300°-380°	37	81	322	140	176	169	179	50
Résidu.	4	?	13	5	16	8	5	3
Pertes et gaz	0	?	30	11	25	8	8	3
Résidu °/₀	»	»	3,2	3	6,9	4	2,5	4,7
Pertes et gaz °/₀	»	»	7,5	6,5	10,7	4	4	4,8

(*) Voir ce recueil, 3e sér., t. XXIX, p. 871.

§ 2. — Composition du liquide volatil obtenu dans ces opérations.

Elle a été déterminée sur différents échantillons de ce produit, notamment sur ceux réunis de vingt à trente distillations de 50 gr. chacune (opérations non mentionnées au tableau précédent).

Ces essais ont démontré que ce mélange a une grande analogie, s'il n'est pas identique, avec le produit qui distille vers la même température dans l'action de la chaleur sur la dypnone et sur le dypnopinalcolène.

Il contient notamment l'éthylbenzène, l'allylbenzène, l'aldéhyde et l'acide benzoïques, l'acétophénone. J'ai constaté que le produit privé d'acide ne donne rien à la distillation entre l'acétophénone (éb. 200°) et le polyallylbenzène (éb. 340°).

Je crois utile de relever dans mes notes deux autres essais que j'ai exécutés sur ce sujet à des époques très différentes.

A. Un essai a été exécuté sur le produit des opérations III à VII du tableau précédent, en tout 91 gr., que l'on a distillé dans un simple ballon. La distillation commence vers 110°, puis le thermomètre s'élève jusque 210°; on chauffe pendant une heure à cette température. On recueille en tout 45 gr. Le résidu de la distillation donne dans le vide :

1° 22 gr. de produit gommeux séparant par l'acide acétique 10gr,95 d'un carbure solide (*).

(*) Ce carbure, dont je poursuis l'étude, n'est pas sans analogie avec le triphénylbenzène. Il est peut-être identique à l'hydrocarbure qui se forme dans la distillation de l'alcool pyrodypnopinacolique.

2° 6 gr. de résidu.

Les 45 gr. de produits volatils ont été divisés en quatre tubes et chauffés pendant quatre-vingts heures à 200°. On a perdu un tube, et il reste 33 gr. de produits contenant de l'eau. Celui-ci a exigé, pour sa neutralisation, 27cc,5 de potasse normale. Après lavage et dessiccation à $CaCl^2$, on l'a distillé d'abord avec un tube Le Bel-Henninger à quatre boules : 25 gr.

100-150°	3 gr.	éthylbenzène.
150-210°	2 —	acétophénone et benzaldéhyde.
puis 250 230°	5 —	acétophénone et benzaldéhyde.
vers 340°	9 —	polyallylbenzène.

B. Dans une autre opération, on a rectifié le produit brut volatil dans un déphlegmateur Le Bel à six boules, et recueilli, de 120-170°, 43 gr.

On y a ajouté 30 gr. d'acide acétique et 20 gr. de phénylhydrazine. Après un jour, on a distillé à la vapeur d'eau 37 gr. qui ont été rectifiés comme suit :

-145°	10 gr.
145-155°	11 —
155-163°	8 —

On a réuni ces portions absorbant toutes énergiquement le brome, et on les a chauffées en tube scellé vers 225°-250° pendant huit jours, puis on a rectifié le produit :

110-130°	6 gr.	
130-142°	4 —	
vers 320°	10 —	environ.

Les premières portions agissaient sur le brome à la manière de l'éthylbenzène.

§ 3. — Composition de la résine brute.

En dissolvant cette résine à chaud dans une quantité suffisante d'acide acétique cristallisable, il se forme par refroidissement de magnifiques lamelles blanc jaunâtre.

On a soin de séparer le produit par filtration dès que le dépôt cesse notablement, et sans attendre qu'il se dépose des houppes blanc mat de triphénylbenzine; on lave le produit filtré à l'acide acétique. On répète une seconde fois, et dans les mêmes conditions, la purification du produit. Ainsi obtenu, il est très sensiblement pur; c'est ce produit que j'ai décrit comme étant $C^{32}H^{24}O^{2}$, alors que, en réalité, c'est une combinaison d'acide acétique avec $C^{32}H^{22}O$.

De leur côté, les derniers dépôts cristallins sont soumis à de nouvelles cristallisations; on peut en retirer de la triphénylbenzène facile à reconnaître, sinon à isoler à l'état de pureté absolue (*).

Enfin les solutions acétiques sont distillées sous pression ordinaire pour séparer la majeure partie du dissolvant; le résidu est soumis à la distillation dans le vide, d'abord pour lui enlever tout l'acide acétique. A une température située vers 250° à 300°, il passe souvent une petite quantité de liquide comme dans la première distillation, puis vers 340°-380°, une résine que nous appellerons « résine de seconde distillation » et qui a tout à fait l'aspect de la résine brute primitive. Très souvent, il reste dans le ballon distillatoire un résidu dont la quantité n'est pas négligeable; il a l'aspect du résidu de la première distillation.

Voici résumées les dernières expériences que j'ai exécutées et qui permettent de se rendre compte approximativement de la composition de la résine de première

(*) Je remets à plus tard l'identification de cette triphénylbenzine et l'étude de la question de savoir si elle n'est pas accompagnée d'un autre hydrocarbure.

distillation. Elles se rapportent aux résines obtenues dans les distillations du tableau, § 1.

OPÉRATIONS.	III.	IV et V.	VI et VII.
Résine de première distillation.	322	316	348
Produit acétique $C^{32}H^{22}O + C^{2}H^{4}O^{2}$ . .	162	178	180
$C^{32}H^{22}O$ calculé	140	153	153
Triphénylbenzine mélangée.	Mél. 25	8	16
Résine de deuxième distillation.	87	131 + 11	143
Résidu	Notable.	»	11

§ 4. — Quelques essais sur la résine de deuxième distillation.

On voit, d'après les résultats que je viens de consigner, que la formation du produit $C^{32}H^{22}O$, dont j'ai décrit le dérivé acétique, s'accompagne de la formation d'une quantité à peu près équivalente d'un autre produit.

Il y a là, selon toute vraisemblance, la trace d'une réaction pyrogénée qu'il sera possible de mettre en équation. Malheureusement, tous les essais que j'ai exécutés en vue de retirer un produit cristallisé de la résine de deuxième distillation ont été infructueux, et je n'ai réussi à en séparer, sous forme cristalline, que le composé $C^{32}H^{22}O$, que l'on devait s'attendre à rencontrer dans le mélange. Cette séparation se fait notamment assez bien dans la ligroïne; les solutions mères distillées dans le vide n'ont rien donné de satisfaisant.

Les seuls faits de quelque intérêt que j'aie recueillis au sujet de la résine de deuxième distillation se rapportent à sa distillation sous la pression ordinaire.

1° 60 gr. ont donné 14 gr. de produit liquide volatil par une action prolongée de la chaleur; en chauffant ensuite beaucoup plus fort, on est parvenu à distiller 8 gr. entre 400° et 460°. Ces 8 gr., par cristallisation dans l'acide acétique, ont fourni 2gr,8 de carbure solide (*). Le résidu est un brai sec, incristallisable;

2° 30 gr. de résine de deuxième distillation ayant passé dans le vide au-dessus de 300° ont été chauffés dans un ballon distillatoire sur une toile métallique recouverte d'asbeste, et au moyen d'un simple bec de Bunsen. Il passe 4 gr. de produit liquide ne s'échauffant presque pas au contact du brome. On prolonge l'action de la chaleur pendant deux heures environ, puis on distille le résidu dans le vide. Il passe sous 300° un peu de produit semi-liquide, puis, au-dessus de cette température, un peu de résine; mais la majeure partie est indistillable et incristallisable;

3° 72 gr. du même produit, soumis à un traitement identique, ont donné 8 gr. de liquide; dans le vide, 7 gr. sous 300°, puis au-dessus de 300°, la résine et un résidu peu important.

Les résines distillées dans les deux opérations 2° et 3° ont été traitées par l'acide acétique pour séparer la majeure partie des hydrocarbures cristallisables; les solutions acétiques distillées modérément dans le vide ont laissé un résidu de résine primitive ayant échappé à l'action de la chaleur. On a chauffé cette dernière comme il a été dit aux 2° et 3°, ce qui a donné 3 gr. de produit volatil, puis, dans le vide, un peu de résine et un résidu de brai pesant 30 gr.

Enfin, toutes les portions susceptibles de donner des hydrocarbures cristallisables ont été traitées par l'acide acétique. Les cristaux examinés séparément pour les identifier ont été réunis et recristallisés (en tout 16gr,88); les solutions acétiques privées d'abord d'acide ont donné dans le vide :

1° Vers 250°, une huile épaisse qui a complètement distillé sous pression ordinaire vers 330°-350° (pesé 3 gr.);

(*) Voir la note page 254.

2° Vers 320°, 4 gr. de résine qui par l'acide acétique ont déposé 0gr,5 de triphénylbenzine (?).

On peut donc approximativement résumer comme suit les rendements des deux opérations 2° et 3°.

92 gr. de résine de deuxième distillation ont donné :

Produit volatil.	15 gr.	
Allylbenzène polymérisé .	5 —	(pesé effectivement 3 gr.)
Triphénylbenzine (?). . .	17 —	
Brai	40 —	environ.

Le produit volatil est en majeure partie de l'éthylbenzine. En effet, les 12 gr. (8 + 4) obtenus dans les opérations 2° et 3°, soumis à la rectification au moyen d'un appareil Le Bel-Henninger à quatre boules, ont donné, de 110°-125°, 5 gr. d'un liquide absolument incolore, très réfringent et qui, avec le brome, donnait l'odeur caractéristique que produit l'éthylbenzine, sans manifester l'action très énergique qui se produit au contact de cet élément avec les combinaisons non saturées.

J'ai comparé ce produit à l'éthylenzine pure (Kahlbaum) en les combinant au brome en présence de 400 c. c. d'eau environ, et titrant le brome en excès au moyen d'hyposulfite après addition d'un excès d'iodure de potassium.

	Éthylbenzine de la réaction précédente.	Éthylbenzine (Kahlbaum).
	—	—
Brome mis en présence . .	0,3689	0,3108
Éthylbenzine	0,1646	0,1919
Hyposulfite N/10	41cc,5	34cc,8
Brome non utilisé	0,3320	0,2784
Brome disparu	0,0369	0,0324

Le résidu de la rectification de l'éthylbenzine (les 12 gr. ci-dessus) avait manifestement l'odeur d'aldéhyde benzoïque.

Dans cette réaction pyrogénée, la production d'éthylbenzine privée d'hydrocarbures non saturés mérite d'appeler l'attention.

En effet, quelle que soit l'équation qui la représente,

il semble raisonnable d'admettre que $C^{32}H^{26}O$ (isodypnopinacoline), donnant par la chaleur $C^{32}H^{22}O$, il se forme en même temps $C^{32}H^{30}O$, ou des produits de scission de ce composé hypothétique.

Or, il est curieux de constater que toutes les réactions distillatoires des dérivés de la dypnopinacone qui ont donné des carbures volatils produisent toujours des carbures éthyléniques. Cela est vrai non seulement du dypnopinalcolène $C^{32}H^{26}$, mais aussi de ses produits d'hydrogénation $C^{32}H^{30}$, ainsi que je le décrirai ultérieurement.

Il est vrai que dans la distillation de la résine de deuxième distillation, l'allylbenzine est représentée par son polymère. La différence qui se manifeste entre cette opération-ci et les autres tient peut-être uniquement à la lenteur forcée de la réaction distillatoire.

SECONDE PARTIE.

Étude de la pyrodypnopinacoline et de ses dérivés.

§ 1. — La pyrodypnopinacoline $C^{32}H^{22}O$.

Purification et analyse. — J'ai décrit ci-dessus la préparation du dérivé acétique de ce corps. Tel qu'il est, il peut être considéré comme suffisamment pur.

Ce dérivé acétique ainsi préparé fond généralement vers 155°; c'est à peine si, par des cristallisations répétées, on peut élever cette constante jusque vers 162°. Cela m'avait fait supposer que le produit était mélangé. Dans le but d'élucider ce point, j'ai fait cristalliser 300 gr. de produit dans trois fois son poids de benzène. Le produit qui se dépose à froid, d'une part, et, d'autre part, celui que l'on recueille par les dernières

concentrations du dissolvant ont servi concurremment à préparer l'alcool $C^{32}H^{24}O$, qui sera décrit plus loin. Les produits obtenus dans les deux opérations (dans la première, on a mis en œuvre 60 gr., dans la seconde, 30 gr.) sont rigoureusement identiques; je n'ai pu découvrir, dans aucun cas, de produit secondaire; ils donnent les mêmes réactions avec le chlorure d'acétyle.

Le produit acétique a généralement une teinte jaune-gris. Pour le rendre absolument incolore et lui faire atteindre facilement son point de fusion normal, il suffit de le faire cristalliser dans le benzène. La solution benzénique additionnée de 2 à 3 p. de ligroïne (éb. 80° à 100°) précipite presque tout le produit qu'elle contient (environ 92 à 94 °/₀, après dessiccation à 160°); ce qui reste en solution contient encore de la pyrodypnopinacoline identique à celle précitée.

On voit, par ces essais, que le produit que j'ai décrit antérieurement sous le nom de « produit de distillation » est sensiblement pur.

En voici l'analyse :

Série *A*.	I (*).	II (**).	III (***).	
Substance.	0,1518	0,1611	0,1546	
Eau. . .	0,0748	0,0803	0,0751	
CO^2. . .	0,4958	0,5197	0,5004	Calculé pour $C^{32}H^{24}O$
	0,0085	0,0150	0,0118	
	0,0012	0,0019	0,0012	
C °/₀ . .	90.82	5.84	90.57	90.99
H °/₀ . .	5.47	5.54	5.40	5.21

(*) Avec un produit acétique séché à 160°.
(**) Avec le produit distillé, voir p. 266.
(***) Avec le produit traité par le chlorure d'acétyle, p. 267.

Combinaisons moléculaires de la pyrodypnopinacoline. — La pyrodypnopinacoline se dissout à l'ébullition dans environ quatorze parties d'acide acétique pur (Kahlbaum), et l'on obtient à froid une quantité plus grande de substance que celle mise en œuvre. Ce sont de magnifiques paillettes nacrées, blanches, qui, lorsque la cristallisation se fait en masse et lentement, affectent la forme de cristaux vitreux ressemblant à l'isodypnopinacoline α.

Les cristaux qui se déposent de la solution acétique, lorsqu'on les fait sécher à l'air, perdent aisément toute trace d'odeur d'acide acétique. Séchés, en petite quantité, pendant environ une heure à 100°-105°, ils répondent très sensiblement à la composition $2(C^{32}H^{22}O) + C^2H^4O^2$.

Analyses du composé acétique séché à 100°-105° :

Série *B*.	I.	II.	
Substance.	0,1516	0,1573	
Eau. . .	0,0754	0,0787	
CO^2 . .	0,4676	0,4890	Calculé pour
	0,0152	0,0133	$2(C^{32}H^{22}O) + C^2H^4O^2$
	0,0022	0,0017	
C°/₀ . .	87.25	87.38	87.61
H°/₀ . .	5.53	5.56	5.31

La formule que j'avais admise dans mon mémoire précédent était $C^{32}H^{24}O^2$ (C °/₀ 87.27 ; H °/₀ 5.45).

2gr,80 du produit I analysé ci-dessus, séchés à 160°, ont perdu 0gr,18, puis donné l'analyse I, série *C*. Le produit analysé en II, série *B*, chauffé à 160°, a donné l'analyse II, série *C*.

Série *C*.	I.	II.	
Substance.	0,1585	0,1541	
Eau. . .	0,0767	0,0756	
	0,5128	0,4952	
CO^2. . .	0,0129	0,0127	Calculé pour
	0,0018	0,0049	$C^{32}H^{27}O$
C°/₀ . .	90.76	90.75	90.99
H°/₀ .	5.38	5.45	5.41

Un échantillon de produit acétique très pur et très blanc (celui analysé en II, série *B*), séché simplement à la température ordinaire, mais n'ayant plus trace d'odeur d'acide acétique, a été soumis à la cristallisation dans l'alcool, l'acétone et l'éther acétique.

1° Un gramme de produit ne se dissout pas complètement à l'ébullition dans 45 gr. d'alcool (*). Il se dépose, après filtration, 0gr,86 de très fines aiguilles qui, séchées pendant une heure entre 100°-105°, ont donné les analyses I, série *D*.

Un gramme de même substance, dissous dans 45 gr. d'alcool, a donné 0gr,85 de produit qui, après simple séjour de quelques heures *à la température ordinaire*, a donné l'analyse II, série *D* :

Série *D*.	I.	I.	II.	
Substance.	0,1489	0,1490	0,1697	
Eau. . .	0,0743	0,0749	0,0874	
	0,4823	0,4778	0,5458	
CO^2.	0,0118	0,0158	0,0115	Calculé pour
	0,0014	0,0018	0,0016	$C^{32}H^{27}O$
C°/₀ . .	90.76	90.31	89.82	90.99
H°/₀ . .	5.54	5.58	5.72	5.21

(*) L'alcool dont je me sers marque 94°; il est dénaturé par 3 °/₀ d'éthylméthylcétone. A moins de mention spéciale, c'est toujours de ce même dissolvant qu'il sera question dans ce mémoire.

La combinaison de $C^{32}H^{22}O$ avec l'alcool n'existe donc pas.

2° 1 gr. de produit acétique se dissout facilement à chaud dans 20 gr. d'acétone; il se dépose à froid, après filtration, 0gr,74 de très belles aiguilles vitreuses qui, séchées pendant une heure à 100°-105°, ont donné à l'analyse le résultat I, série *E*. La liqueur acétonique mère est acide au tournesol. L'analyse II a été faite avec un produit obtenu de la même manière; l'analyse III avec un produit analogue.

Série *E*.	I.	II.	III.		
Substance.	0,1539	0,1584	0,1524		
Eau. . .	0,0795	0,0822	0,0795		
	0,4944	0,5033	0,4829		
CO^2. .	0,0072	0,0101	0,0130	Calculé pour	
	0,0018	0,0010	0,0021	$C^{32}H^{22}O$	$2(C^{32}H^{22}O)+C^3H^6O$
C°/₀ . .	89.21	88.57	89.12	90.99	89.13
H°/₀ . .	5.74	5.77	5.80	5.21	5.54

Les produits analysés en I, II et III, série *E*, chauffés pendant une heure environ vers 160°-170°, ont donné respectivement les résultats I, II et III de la série suivante :

Série *F*.	I.	II.	III.	
Substance.	0,1564	0,1631	0,1509	
Eau . .	0,0764	0,0774	0,0744	
	0,5068	0,5235	0,4844	
CO^2. . .	0,0136	0,0152	0,0152	Calculé pour
	0,0030	0,0007	0,0035	$C^{32}H^{22}O$
C°/₀ . .	91.27	90.20	90.92	90.99
H°/₀ . .	5.42	5.27	5 47	5.21

3° 2 gr. de produit acétique se dissolvent facilement dans 20 gr. d'éther acétique à chaud; par refroidissement, il se sépare des cristaux qui ont été séchés exac-

tement à 105° pendant une heure (an. I, série *G*); un autre échantillon, cristallisé de la même manière, mais préparé avec un autre échantillon de combinaison acétique et séché à 85° pendant une heure, a donné l'analyse II. D'autre part, un produit séché à 160°, répondant donc à la formule $C^{32}H^{22}O$, a donné, après cristallisation dans l'éther acétique et dessiccation à 100°, l'analyse III.

Série *G*.	I.	II.	III.		
Substance.	0,1637	0,1526	0,1614		
Eau. . .	0,0842	0,0777	0,0831		
CO^2.	0,5162	0,4727	0,5069	Calculé pour	
	0,0145	0,0163	0,0165	$C^{32}H^{22}O$	$2(C^{32}H^{22}O) + C^4H^6O^4$
	0,0026	0,0015	0,0023		
C°/₀ . .	88.85	87.66	88.83	90.99	87.55
H°/₀ . .	5.72	5.66	5.72	5.21	5.58

Les produits analysés en II et III, série *G*, chauffés à 150°-160° ont fourni respectivement les résultats I et II de la série *H* :

Série *H*.	I.	II.	
Substance. . .	0,1604	0,1631	
Eau.	0,0795	0,0785	
CO^2.	0,5174	0,5254	Calculé pour
	0,0165	0,0154	$C^{32}H^{22}O$
	0,0014	0,0034	
C°/₀	91.02	91.00	90.99
H°/₀.	5.50	5.35	5.21

Les analyses précédentes démontrent que :

1° L'acide acétique forme avec la pyrodypnopinacoline une combinaison assez stable, mais qui perd tout son acide vers 160°;

2° L'alcool ne fournit aucune combinaison de ce genre

et la combinaison acétique est même complètement scindée par une seule cristallisation dans ce véhicule. L'analyse II, série *D* est particulièrement probante en ce sens;

3° L'acétone et l'éther acétique donnent des combinaisons dites moléculaires avec la pyrodypnopinacoline, mais celles-ci paraissent moins stables;

4° En tous cas, *l'analyse organique des produits cristallisés dans l'alcool, l'acétone, l'éther acétique, ne peut donner, en aucun cas, des chiffres conformes à la formule* $C^{32}H^{24}O^{2}$ que j'avais admise antérieurement, alors que je n'avais examiné que la combinaison acétique.

Le benzène paraît former avec la pyrodypnopinacoline une combinaison du même genre, mais sa composition centésimale se rapprochant assez de $C^{32}H^{22}O$, la preuve expérimentale de son existence devient plus difficile à faire, sans présenter d'ailleurs un intérêt particulier (*).

Propriétés de la pyrodypnopinacoline. — Qu'elle provienne de la cristallisation dans l'alcool, ou de l'action d'une température de 150°-160° sur ses combinaisons moléculaires, la pyrodypnopinacoline se présente en cristaux incolores fondant à 166°.

Sous la pression ordinaire, elle distille sans aucune décomposition, à 465°-475°, sous forme d'un liquide incolore qui se solidifie rapidement et complètement. Ce produit a été analysé sans le soumettre à la cristallisation (voir série *A*, II).

(*) L'analyse de ce composé, séché à 100°, a donné

	Trouvé.		Calculé pour 2 ($C^{32}H^{22}O$) + $C^{6}H^{6}$.
C °/°	91.31	91.17	91.10
H °/°	5.88	5.61	5.42

Voici quelles sont approximativement les solubilités de la pyrodypnopinacoline : acide acétique pur bouillant, 14 p., froid, 1,000 p.; alcool bouillant, 45 p., froid 300 p.; éther acétique bouillant, environ 10 p., froid, environ 77 p.; acétone, à peu près comme l'éther acétique; benzène bouillant, moins de 2 p., à froid, beaucoup moins soluble.

La pyrodypnopinacoline se dissout assez facilement dans le chlorure d'acétyle. En abandonnant au repos prolongé une solution assez étendue, il s'est formé de beaux cristaux vitreux, mais qui deviennent lentement porcelanés, principalement lorsqu'on les chauffe. Ce produit, séché à 150°, a donné l'analyse III, série *A*, concordant avec la composition centésimale de la pyrodypnopinacoline.

Il se forme donc probablement avec le chlorure d'acétyle une combinaison du genre de celle qui se produit avec l'acide acétique.

Quant aux propriétés chimiques de la pyrodypnopinacoline que j'ai pu mettre en lumière, elles se réduisent à des hydrogénations, ou même à la formation de l'alcool pyrodypnopinacolique. C'est le cas de l'amalgame qui le produit aisément; du zinc-éthyle qui donne très péniblement le même composé; de l'acide iodhydrique qui fournit les produits de déshydratation de ce même alcool.

Les autres réactifs se sont montrés indifférents, ainsi que je l'ai mentionné dans mon mémoire antérieur.

Alcool pyrodypnopinacolique $C^{32}H^{24}O$.

Il se prépare avec la plus grande facilité par l'action de l'amalgame de sodium, soit sur la pyrodypnopinacoline, soit sur son dérivé acétique.

15 gr. de produit sont dissous dans 500 gr. d'alcool à 94°; on ajoute 7 gr. de sodium (*), puis 350 gr. d'amalgame à 3 %. On abandonne le mélange, en le chauffant à reflux par intervalle, de manière à amener la décomposition complète de l'amalgame. L'opération dure environ huit jours.

On filtre, on lave les cristaux à l'alcool, puis à l'eau; on les sépare du mercure; la solution alcoolique, précipitée par environ 1,5 volume d'eau, ne contient plus qu'une quantité de produit négligeable dont on peut cependant retirer parfois un peu d'alcool pyrodypnopinacolique.

Les précipités obtenus sont cristallisés dans l'alcool; le premier dépôt est rigoureusement identique à tous les précipités successifs que l'on peut obtenir par précipitation ou concentration des alcools mères.

30 gr. de produit acétique, soit 26 gr. de pyrodypnopinacoline, ont donné de produit purifié par cristallisation : ppt. I, 17 gr.; ppt. II, 5 gr.; par concentration 3gr,15. Total : 25gr,15.

105 gr. (soit en pyrodypnopinacoline 91 gr.) ont fourni de même : ppt. I, 48 gr.; ppt. II, 32 gr.; puis par concentration et précipitation de certaines solutions trop impures, en produit cristallisé dans l'alcool, 6gr,9 + 4gr,9. Total : 91gr,8.

Une autre opération, où nous avons mis en œuvre 120 gr. de $C^{32}H^{22}O$, a donné 119 gr. de produit brut bien lavé et sec; par cristallisation dans l'alcool et concentration du dissolvant, nous avons recueilli 113 gr. de cristaux secs; il restait 300 c. c. d'alcool mère, soit, d'après le calcul, environ 4 gr. en solution.

Le produit que l'on obtient ainsi est très sensiblement pur, ainsi que le prouve l'analyse I (série *J*), faite avec

(*) A cause du dénaturant.

le produit (fus. 155°) dont je viens de décrire la préparation, les analyses II (série *J*), faites avec un produit brut, simplement cristallisé dans l'éther de pétrole (fus. 155°).

Série *J*.	I.	II.	II.	III.	
Substance.	0,1691	0,1467	0,1598	0,1568	
Eau. . .	0,0907	0,0790	0,0864	0,0860	
	0,5373	0,4572	0,4938	0,4879	Calculé
CO^2. . .	0,0214	0,0260	0,0301	0,0287	pour
	0,0022	0,0025	0,0038	0,0029	$C^{32}H^{24}O$
C°/. . .	90.46	90.29	90.06	90.36	90.56
H°/. . .	5.96	5.98	6.01	6.09	5.66

L'analyse III (série *J*) a été faite avec un produit provenant de la dernière concentration des alcools mères. Pour 60 gr. de pyrodypnopinacoline mis en œuvre, on avait recueilli en dernier lieu 2gr,3 (fus. 151°) que l'on a fait cristalliser deux fois dans l'alcool et qui donnaient, avec le chlorure d'acétyle, la réaction aussi nette que le premier produit.

Propriétés de l'alcool pyrodypnopinacolique. — Ce corps, à l'état pur, fond à 156°; obtenu par cristallisation dans l'alcool ou l'acide acétique, il se présente en aiguilles vitreuses et incolores, groupées en faisceau d'une manière très caractéristique.

Il se dissout dans 18 à 19 p. d'alcool bouillant; à froid, il se dépose 79 à 83 °/o du produit mis en œuvre. Ces essais ont été exécutés avec 1gr,6 à 6 gr.de substance; l'alcool a été chauffé sans reflux et additionné peu à peu jusqu'à solution presque complète.

L'acide acétique le dissout beaucoup plus facilement; 5 gr. dissolvent avec facilité à chaud plus de 1,40 de ce

produit. Il se dépose à froid l'alcool à l'état de pureté. Par cinq cristallisations dans ce dissolvant, la composition semble nettement modifiée. Le produit analysé en I, série *J*, soumis à ce traitement, a donné le résultat I, série *K*. Par ébullition de cette solution pendant deux jours, l'alcool est complètement déshydraté (an. II, série *K*), en donnant le pyrodypnopinalcolène.

Série *K*.	I.	I.	II.		
Substance.	0,1520	0,1527	0,1565		
Eau. . .	0,0809	0,0802	0,0814		
	0,4870	0,4879	0,5181		
CO^2. . .	0,0172	0,0194	0,0205	Calculé pour	
	0,0017	0,0020	0,0019	$C^{27}H^{22}$	$C^{28}H^{24}O$
C°/. . .	90.77	90.96	94.30	94.58	90.56
H°/. . .	5.91	5.83	5.78	5.42	5.66

L'alcool pyrodypnopinacolique est très soluble dans le benzène; aisément dans son poids de dissolvant; la solution ne cristallise que péniblement, et seulement par forte concentration ou addition de ligroïne.

Dans le vide, l'alcool pyrodypnopinacolique brut se décompose en un hydrocarbure solide ressemblant à la triphénylbenzine et à l'aldéhyde benzoïque; avec un produit moins pur, la scission est partielle; avec l'alcool à l'état de pureté, c'est-à-dire cristallisé plusieurs fois dans l'alcool, la décomposition est insensible. Le produit distillé forme une masse vitreuse présentant à chaud une légère odeur de frangipane, mais absolument sèche et cassante. Cette distillation s'opère entre 310° à 328° (P. 15 mm.). Le produit analysé en I, série *L*, est celui de I, série *J*, soumis à la distillation, puis cristallisé dans

un mélange de benzine et de ligroïne, et enfin dans l'acide acétique. Le produit analysé en II, série *L*, a été distillé deux fois et, chaque fois, recristallisé dans l'alcool; il fondait à 156°. Celui analysé en III a été distillé, puis cristallisé trois fois dans l'alcool.

Série *L*.	I.	II.	II.	II.	III.	
Substance.	0,1635	0,1526	0,1555	0,1536	0,1506	
Eau. . .	0,0870	0,0809	0,0817	0,0813	0,0815	
	0,5180	0,4915	0,5026	0,4964	0,4835	
CO^2. . .	0,0197	0,0108	0,0125	0,0126	0,0142	Calculé pour
	0,0024	0,0011	0,0013	0,0017	0,0020	$C^{32}H^{24}O$
C °/₀. . .	90.10	89.97	90.57	90.68	90.49	90.56
H °/₀. . .	5.91	5.89	5.83	5.88	6.01	5.66

La distillation de l'alcool pyrodypnopinacolique sous pression ordinaire donne très nettement la même scission en aldéhyde benzoïque et hydrocarbure solide.

Pour 17 gr. d'alcool, j'ai retiré, en produit distillé, 3 gr. de liquide et 9 gr. de solide.

La solubilité de ce dernier produit dans l'acide acétique m'a montré que ce n'est pas, au moins exclusivement, de la triphénylbenzine. En effet, ces 9 gr. se dissolvent à l'ébullition dans 70 gr. d'acide, tandis que 9 gr. de triphénylbenzine pure en exigent 133 gr. Dans le premier cas, il s'est déposé 7gr,65 de produit; dans le second, 8gr,32.

Il est probable que l'hydrocarbure solide qui se produit dans cette réaction est $C^{25}H^{18}$:

$$C^{32}H^{24}O = C^7H^6O + C^{25}H^{18},$$

mais l'analogie qui existe entre lui et la triphénylbenzine me force à faire de ce composé une étude spéciale.

L'alcool pyrodypnopinacolique se dissout à chaud dans le chlorure d'acétyle en donnant à froid le pyrodypnopi-

nalcolène; *en aucun cas, je n'ai pu constater la formation d'acétate.*

Le pentachlorure de phosphore (en présence d'un peu de benzène), l'acide acéto-chlorhydrique (en tube scellé), l'acide iodhydrique fumant à 150°, exercent également une action déshydratante avec formation des mêmes produits.

La potasse alcoolique très concentrée, et en tube scellé, est sans action sur l'alcool pyrodypnopinacolique.

Enfin, la détermination cryoscopique conduit à des chiffres assez satisfaisants pour la formule $C^{32}H^{24}O$ (424) :

Benzène : 16gr,531 Congélation : 4°,12

Substance . . .	0,1297	0,5784	0,5478	0,6629	0,7978
Congélation . .	4°,05	3°,805	3°,668	3°,56	3°,388
M.		363	366	358	329

Pyrodypnopinalcolène $C^{32}H^{22}$.

L'alcool pyrodypnopinacolique se dissout assez facilement dans le chlorure d'acétyle (quatre parties de chlorure pur Kahlbaum) lorsqu'on chauffe un peu ; en même temps, il se dégage HCl. A froid, il se dépose soit des aiguilles blanc soyeux, soit de gros cristaux vitreux, le plus souvent un mélange de ces deux modifications. Par concentrations diverses d'abord, puis par précipitation au moyen de l'alcool et lavage à l'acide acétique, on obtient successivement des produits qui sont identiques aux premiers. Les rendements sont absolument théoriques.

Les deux produits que l'on obtient dans cette opération paraissent être deux formes aisément transformables d'un même corps; il m'a été impossible de saisir entre elles la moindre différence chimique :

1° Elles répondent toutes deux à la même composition centésimale. Dans les analyses ci-dessous, I et II ont été faites avec la modification vitreuse, III avec la modification soyeuse.

2° Soumises concurremment aux différentes réactions que j'ai exécutées, les deux modifications de $C^{32}H^{22}$ se sont comportées exactement de la même manière.

3° Les deux modifications paraissent se transformer l'une dans l'autre, mais la cause de ce phénomène m'échappe.

6gr,9 de produit en *gros* cristaux sont dissous aisément dans 30 gr. C^6H^6 sans recristalliser à froid; par addition de ligroïne (éb. 100°-110°), il se forme un mélange d'aiguilles et de gros cristaux. Ceux-ci ont jusque 4 et 5 m. m. de faces; on les fait recristalliser dans un mélange de benzène et de ligroïne; il se forme un mélange d'aiguilles et de gros cristaux; en abandonnant ces derniers avec le liquide mère pendant huit jours, les aiguilles font place à de gros cristaux.

Un autre mélange a été séparé très soigneusement en 0gr,1 de cristaux vitreux et 1gr,85 d'aiguilles soyeuses. Celles-ci, agitées avec de l'alcool, ne montraient que quelques cristaux vitreux très petits; le reste était formé d'aiguilles admirablement nettes. On les a dissoutes dans 100 + 25 gr. d'alcool; il s'est déposé à froid 1gr,72, formé principalement de cristaux vitreux.

La modification vitreuse se présente en superbes cristaux (*) incolores et très réfringents; ils sont surtout

(*) D'après M. G. Cesàro, ce sont des rectoctaèdres du système orthorhombique.

remarquables lorsqu'ils se forment au sein de la ligroïne. Ils fondent à 154°-156°. La modification soyeuse fond vers 136°. Mais ces deux points de fusion manquent de certitude, à cause de la facilité de transformation des deux formes l'une dans l'autre.

Série *M.*	I.	II.	III	
Substance.	0,1554	0,2009	0,1587	
Eau. . .	0,0806	0,1050	0,0813	
CO^2. . .	0,4998	0,6696	0,5337	Calculé pour
	0,0354	0,0227	0,0160	$C^{38}H^{78}$
	0,0037	0,0036	0,0013	
C °/₀. . .	94.58	94.47	94.06	94.58
H °/₀. . .	5.76	5.81	5.69	5.42

Détermination cryoscopique :

Benzène : 20gr,5296 Congélation : 5°,272

Substance .	0,1535	0,2574	0,4104	0,6042	0,8120	0,9584
Congélation.	5°,18	5°,08	4°,97	4°,815	4°,683	4°,585
M. trouvé .	357	330	334	325	338	328
M. théor. .	406					

Propriétés du pyrodypnopinalcolène. — Sous les deux formes que je viens de mentionner, il bout à 330°-333° (P. 15 mm.). Les solubilités déterminées approximativement et sans tenir compte des deux modifications sont les suivantes : alcool bouillant, 100 p., froid, 900 p.; acide acétique cristallisable, bouillant, 7,25 p., froid, 60 p.; benzène bouillant, 0,65 p., froid, 2,8 p.

Si l'on excepte un hydrocarbure amorphe et non volatil décrit par M. Köthe (*) comme étant $C^{50}H^{46}$, le pyrodypnopinalcolène se trouve être, de toutes les combinai-

(*) *Liebig's Annalen*, t. CCXLVIII, 68.

sons organiques connues, la plus riche en carbone. On voit que cette faible teneur en hydrogène ne nuit en aucune manière à sa volatilité ni à sa faculté de cristalliser.

Sans présumer de la constitution de ce corps, il était permis de supposer qu'il serait très avide d'hydrogène et capable d'en fixer une grande quantité. Cette hypothèse s'est trouvée si peu vérifiée que l'amalgame de sodium lui-même donne, avec le pyrodypnopinalcolène $C^{32}H^{22}$, un produit d'oxydation $C^{32}H^{22}O$. Ce dernier s'obtient plus simplement au moyen de la soude alcoolique.

L'étude de cette réaction bizarre a été pour moi la source de recherches longues et difficiles, d'autant plus que $C^{32}H^{22}O$ est difficilement pur, contient souvent des cendres, se combine à la benzine pour former des cristaux dont la composition centésimale s'approche plus de celle d'un hydrocarbure, et enfin paraît subir des transformations par certains dissolvants, notamment l'acide acétique.

L'oxydation de $C^{32}H^{22}$ se produit également par l'acide nitrique.

Le pyrodypnopinalcolène se produit aussi par l'action de HI, soit sur la pyrodypnopinacoline, soit sur l'alcool pyrodypnopinacolique.

L'action plus profonde de ce dernier réactif sera mentionnée plus loin.

Alcool déshydro-pyrodypnopinacolique $C^{32}H^{22}O$.

Préparation. 1° *Au moyen de la soude alcoolique.* — 5 gr. de pyrodypnopinalcolène se dissolvent par une longue ébullition dans 500 gr. d'alcool. A cette solution, on ajoute 10 gr. de sodium et l'on fait bouillir à reflux pendant cinq jours. On acidifie par HCl et l'on précipite

par l'eau. La solution filtrée, débarrassée d'alcool par distillation, a déposé une résine brune en quantité généralement négligeable, mais dont, en certains cas, on a encore retiré du produit $C^{52}H^{22}O$.

Quant au précipité formé par l'eau acidulée, son poids est généralement à peu près égal à celui de la substance mise en œuvre; il contient souvent des cendres, mais souvent aussi il est complètement soluble dans le benzène.

Pour 20 gr. de $C^{52}H^{22}$, j'ai obtenu 18 gr., une autre fois 19 gr. de précipité bien lavé et sec, lesquels, par cristallisation dans un mélange de benzène et de ligroïne, ont fourni chaque fois 10 à 11 gr. de cristaux séchés à 160°. Les solutions mères n'abandonnent plus par concentration que des dépôts insignifiants; évaporées complètement, elles donnent un résidu qui, repris par l'acide acétique et distillé dans le vide, peut cristalliser dans l'acide acétique. Les cristaux paraissent être le pyrodypnopinalcolène, mais il ne nous est pas possible pour le moment de décider si c'est l'hydrocarbure mis en œuvre et non transformé, ou bien le pyrodypnopinalcolène régénéré par une réaction encore inconnue. La distillation du produit résineux étant particulièrement difficile, il ne nous a pas été possible de l'exécuter sans addition d'acide acétique.

Une prise d'essai du produit cristallisé dans le mélange de benzène et de ligroïne, dissoute dans un excès de benzène et additionnée de ligroïne (Éb. 80°-100°), donne immédiatement un précipité gélatineux; on filtre, et tandis qu'il se forme sur le filtre quelques mamelons très colorés, la solution claire abandonne, par le repos, des mamelons cristallins qui sont colorés faiblement en jaune. Après avoir été chauffés à l'étuve à huile vers 160°, ils ont donné l'analyse I, série *N*; après avoir été recristallisés deux fois dans l'alcool et chauffés à 160°, ils ont fourni le résultat II, série *N*.

8gr,8 d'un produit de la première cristallisation ont été soumis successivement aux traitements suivants : 1° cristallisation dans la benzine et ligroïne (7gr,8); 2° distillation dans le vide (5gr,4); 3° distillation (3gr,4); 4° cristallisation dans benzine et ligroïne (2gr.70, fus. 196°-197°,5).

Ce dernier produit, séché à 160°, a exigé, pour se dissoudre à l'ébullition, 12gr,8 de benzène; par addition de ligroïne, il s'est déposé des mamelons qui, après dessiccation à 160°, pesaient 2gr,28. Une nouvelle cristallisation dans les mêmes dissolvants a permis de séparer un premier dépôt en mamelons plus gros, plus colorés (analyse III, chauffé à 180°, fus. 203°.5), puis un second dépôt en cristaux petits et incolores (an. IV). Le produit analysé en III, ayant ensuite été chauffé dans une étuve mal réglée vers 210°, avait fondu et bruni légèrement (an. V); on a chauffé encore une heure à la même température (an. VI); puis on a fait recristalliser dans la benzine-ligroïne; les cristaux étaient presque incolores (an. VII chauffé à 150°). Ce dernier produit dissous dans l'alcool bouillant (134 p.) a donné de superbes cristaux vitreux, fus. 203°,5; ils ont été chauffés à 110° pour l'analyse VIII, échantillon même cristallisé dans l'acide acétique et séché pendant une heure à 100° (an. IX).

Série N.	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
Substance.	0,1563	0,1529	0,1520	0,2149	0,1514	0,1600	0,1505	0,1549	0,1534
Eau....	0,0789	0,0756	0,0744	0,1037	0,0753	0,0795	0,0764	0,0753	0,0759
CO^2...	0,4989	0,4936	0,4905	0,6906	0,4844	0,5142	0,4831	0,5025	0,4955
	0,0222	0,0135	0,0131	0,0133	0,0223	0,0199	0,0187	0,0113	0,0132
	0,0026	0,0023	0,0037	0,0020	0,0038	0,0034	0,0024	0,0023	0,0010
C °/o...	91.38	90.86	91.02	90.85	91.96	91.50	91.37	90.87	90.62
H °/o..	5.61	5.49	5.44	5.43	5.52	5.52	5.64	5.40	5.56

Calculé pour $C^{38}H^{52}O$ { C°/o 90.99 ; H°/o 5.21 }

2° *Au moyen de* NO^3H. — On dissout 5 gr. de pyrodypnopinalcolène dans 50 gr. d'acide acétique, puis on ajoute, à la solution refroidie légèrement, 50 gouttes d'acide de densité 1.40 (*). On chauffe une demi-heure au bain-marie; le dépôt qui s'était formé par addition de l'acide se redissout presque complètement;

(*) 30 gouttes = 1cc.4 =. Cela correspond en moyenne (haut et bas du flacon compte-gouttes) à 1gr,45 de NO^3H absolu.

on abandonne le mélange pendant un jour, on filtre la solution, qui a généralement acquis une coloration rouge vineux, on lave le dépôt à l'acide acétique, on le dessèche, puis on le dissout dans 3 p. de benzène à chaud. Par refroidissement, la solution dépose des mamelons cristallins semblables à ceux que donne, dans les mêmes conditions, le produit de l'action de la soude alcoolique. Cependant le point de fusion des cristaux ainsi obtenus ne s'élève guère au-dessus de 170° ou 180°; leur analyse élémentaire montre qu'ils contiennent souvent de l'hydrocarbure non attaqué, mais qu'il est rarement possible de les purifier par cristallisation et en tous cas de leur faire atteindre le point de fusion normal. Cependant il est toujours aisé de transformer, par le chlorure d'acétyle, le corps ainsi obtenu en l'acétate de forme si caractéristique et qui sera décrit ci-après.

L'oxydation du pyrodypnopinalcolène (5 gr.) donne généralement 2 gr. à 2gr,5 de produit d'oxydation; une action énergique produit des huiles incristallisables.

L'analyse I, série *O*, a été faite avec un produit fus. 180°, cristallisé trois fois dans un mélange de benzène et de ligroïne et séché à 160°. Le même échantillon recristallisé dans l'alcool et séché à 160° a donné l'analyse II.

Série *O*.	I.	II.	
Substance.	0,1535	0,1481	
Eau. . .	0,0791	0,0737	
CO^2. . .	0,5020	0,4757	
	0,0160	0,0167	Calculé pour
	0,0030	0,0034	$C^{32}H^{22}O$
C°/₀ . .	92.58	91.30	90.99
H°/₀ . .	5.59	5.53	5.21

Propriétés de l'alcool déshydro-pyrodypnopinacolique. — Il fond à 203°,5 et distille dans le vide vers 300° à 320° ; dans cette dernière opération, la masse noircit dès la fusion, et le produit distillé n'est pas incolore.

Voici les solubilités approximatives de ce corps : alcool bouillant, 135 p., froid, 650 p.; acide acétique bouillant, 24 p., froid, 88 p.; benzène bouillant, 4,8 p., froid, 35 p.

Avec les deux premiers dissolvants, il ne paraît pas se former de combinaison moléculaire, puisque les cristaux qui s'y forment restent vitreux, même à 160°, et que, séchés à 100°, ils donnent de bons résultats à l'analyse.

Au contraire, il y a combinaison moléculaire du produit $C^{32}H^{22}O$ avec le benzène; cette combinaison est assez stable à 100°, mais elle se détruit à 150°-160°, tandis que le produit perd son aspect vitreux, et, lorsqu'il est coloré en jaune, comme cela arrive souvent, devient presque complètement incolore. Cependant, lorsque les cristaux sont petits, la dessiccation à 100° conduit à des données analytiques concordant assez bien avec $C^{32}H^{22}O$. On remarquera toutefois que tous les chiffres un peu forts de la série *N* ont été obtenus avec des échantillons cristallisés dans le benzène, et il nous semble que cet écart peut s'expliquer par retenue de traces de cet hydrocarbure.

L'acide iodhydrique agit en régénérant le dypnopinalcolène :

1 gr. et 10 c. c. HI très concentré sont chauffés en tube scellé pendant quatre heures à 150°. Après ce traitement, il se dissout facilement dans 3 gr. de benzène; la solution, après addition de ligroïne, donne le pyrodypnopinalcolène sous ses deux formes caractéristiques. Les cristaux vitreux fondaient à 148°.

Série *P*.	I.	
Substance.	0,1544	
Eau. . .	0,0755	
CO^2. . .	0,5216 0,0104 0,0014	Calculé pour $C^{32}H^{21}$
C°/₀. . .	94.22	94.58
H°/₀. . .	5.43	5.42

Le chlorure d'acétyle agit sur l'alcool déshydro-pyrodypnopinacolique, non comme déshydratant, ce qui est généralement le cas pour les alcools des dérivés de la dypnopinacone, mais pour donner un acétate.

Acétate de l'alcool déshydro-pyrodypnopinacolique
$C^{32}H^{21}(O.C^2H^3O)$(?).

On dissout l'alcool dans 30 à 35 p. de chlorure d'acétyle en chauffant un peu. Par le repos, il se dépose d'admirables cristaux vitreux incolores et transparents dont les faces ont souvent plusieurs millimètres. (Voir an. I après cristallisation dans le benzène.) Par distillation de la solution mère, on obtient un nouveau dépôt, les deux tiers environ du premier (après 2 crist. dans C^6H^6, voir an. II). L'analyse III a été faite avec un produit provenant de l'oxydation du carbure au moyen de NO^3H.

Série *Q*.	I.	II.	III.	
Substance.	0,1595	0,1567	0,1546	
Eau. . .	0,0716	0,0709	0,0704	
CO^2. . .	0,4939 0,0153 0,0024	0,4905 0,0099 0,0012	0,4800 0,0147 0,0014	Calculé pour $C^{34}H^{26}O^2$
C°/₀. . .	87.48	87.30	87.52	87.91
H°/₀. . .	4.99	5.05	5.06	5.17

A l'état pur, cet acétate fond à 200°. Il se dissout dans 2,9 p. de benzène bouillant, dans 3,9 p. à froid; dans 36,8 p. d'acide acétique bouillant, dans environ 79 p. à froid (le dépôt se continue lentement), dans 41 p. d'alcool bouillant.

Il y a quelques restrictions à faire en ce qui concerne la constitution de cet « acétate ». Jusqu'aujourd'hui, sa saponification n'a rien donné de ce que l'on était en droit d'attendre. Le produit a une composition centésimale qui le rapproche des hydrocarbures (série *R*, an. I).

La cristallisation de cet « acétate » dans l'alcool se fait mal et les cristaux sont souvent mélangés d'un produit huileux (après cristallisation dans l'acide acétique, an. II, série *R*).

Enfin la cristallisation du composé acétylé très pur, exécutée deux fois dans l'acide acétique, a donné de longues aiguilles (fus. vers 140°) dont la composition se rapproche de celle d'un hydrocarbure (série *R*, an. III).

Série *R*.	I.	II.	III.
Substance.	0,1618	0,1579	0,1556
Eau. . .	0,0814	0,0819	0,0799
CO^2. . .	0,5173	0,5289	0,5190
	0,0213	0,0116	0,0129
	0,0031	0,0020	0,0010
C °/. . .	92.43	93.83	93.40
H °/. . .	3 59	5.76	5.64

Ces combustions et certaines propriétés que j'ai pu constater sembleraient prouver qu'il s'agit ici en réalité du pyrodypnopinalcolène, lequel se régénérerait aussi dans certains cas avec l'alcool $C^{32}H^{22}O$.

Attiré par des recherches plus directement intéressantes, je n'ai pas cru devoir poursuivre pour le moment l'interprétation de ces faits. J'y reviendrai en temps opportun et je m'efforcerai d'y relier certains phénomènes de la déshydratation ou de la désoxygénation de l'alcool $C^{32}H^{22}O$ par simple cristallisation dans l'acide acétique.

Action du zinc-éthyle sur la pyrodypnopinacoline.

Je me suis occupé de cette action dans mon mémoire antérieur en rendant compte de quelques expériences préliminaires. Cependant elles ne pouvaient à ce moment, avec l'idée que je me faisais de la constitution du dérivé acétique de la pyrodypnopinacoline, que me donner beaucoup de difficultés et m'induire en erreur.

En effet, partant du dérivé acétique (C °/₀ 87.64), et soumettant le produit de l'action du zinc-éthyle à la cristallisation dans l'alcool, on régénérait, à côté de l'alcool formé (C °/₀ 90.56), la pyrodypnopinacoline libre (C °/₀ 90.99). Je ne chercherai pas à décider la question de savoir si le produit que j'ai décrit comme alcool était bien celui que je décrirai plus loin, et non la pyrodypnopinacoline inaltérée. Je veux seulement faire entrevoir la cause des difficultés très grandes que j'ai éprouvées dans cette étude.

Ayant confié à un élève l'objet du présent mémoire, je l'avais engagé à s'assurer tout d'abord de la composition du produit de distillation, point sur lequel j'avais conçu des doutes. Celui-ci, par une série d'analyses mensongères, faites soi-disant dans les conditions que je

lui avais prescrites, est parvenu à me donner le change sur la sincérité de ses résultats au sujet de cette question fondamentale. Mal renseigné sur la nature du produit de distillation, et prenant pour guide, jour par jour, la combustion organique, on prévoit les difficultés inextricables que j'ai rencontrées en vérifiant le travail qui m'était soumis.

Sans chercher à faire l'histoire de toutes ces tentatives, je me contenterai de décrire les conditions, *dans tous les cas très défectueuses*, où l'alcool pyrodypnopinacolique prend naissance.

5 gr. de dérivé acétique sont chauffés avec 50 gr. de zinc-éthyle à 160°-170° pendant quatre jours; on distille rapidement le zinc-éthyle en excès, on décompose par l'eau et l'acide chlorhydrique et l'on extrait par l'éther. On concentre la solution éthérée, puis on y ajoute de l'alcool de manière à provoquer une très lente cristallisation par évaporation spontanée; il se dépose d'abord des cristaux en fer de lance de pyrodypnopinacoline, puis, après plusieurs semaines, des aiguilles vitreuses, souvent en mamelons, qui sont l'alcool. Je n'ai pu dépasser le rendement de 0,5 à 1 gr. De plus, on retrouve environ 30 °/₀ du produit mis en œuvre, puis des huiles incristallisables.

L'alcool ainsi obtenu est identique en tous points à l'alcool obtenu par l'amalgame. Pour éviter toute erreur, j'ai tenu à faire tous les essais et analyses du produit sur un seul et même échantillon. Un échantillon de 1 gr. environ, très nettement cristallisé (fus. 155°-156°) et présentant l'aspect de l'alcool pyrodypnopinacolique obtenu par l'amalgame, a été analysé en I, série *S*.

Le restant, distillé dans le vide, a donné un produit amorphe, incolore et très cassant, lequel a donné, par cristallisation dans l'alcool, les mêmes cristaux très caractéristiques (fus. 153°-154°, analyse II, série *S*). Enfin le résidu de la distillation traité par le chlorure d'acétyle a donné, sous ses deux formes très reconnaissables, le pyrodypnopinalcolène (série *T*, an. I).

Série *S*.	I.	II.	
Substance.	0,1534	0,1578	
Eau. . .	0,0822	0,0827	
CO^2. . .	0,4883	0,5072	Calculé pour
	0,0203	0,0135	$C^{32}H^{24}O$
	0,0033	0,0029	
C°/₀. . .	90.01	90.49	90.56
H°/₀. . .	5.95	5.82	5.66

La formation d'alcool pyrodypnopinacolique s'accompagne généralement de la production de petites quantités de pyrodypnopinalcolène. Cela paraît être principalement le cas lorsque l'on met en œuvre une petite quantité de substance et que la masse est par suite irrégulièrement chauffée. La température de chauffe ne paraît même pas influencer beaucoup la production de cet hydrocarbure. Une opération, par exemple, dans laquelle 10 gr. de pyrodypnopinacoline acétique avaient été chauffés à 120° pendant plusieurs jours avec 50 gr. de zinc-éthyle, avait nettement donné le pyrodypnopinalcolène (série *T*, II et, après nouvelle cristallisation, III) sous ses deux formes, sans qu'il ait été possible de trouver l'alcool pyrodypnopinacolique.

Série T.	I.	II.	III.	
Substance.	0,1512	0,1539	0,1713	
Eau. . .	0,0770	0,0778	0,0877	
	0,4992	0,5127	0,5758	
CO^2. . .	0,0201	0,0143	0,0151	Calculé pour
	0,0020	0,0025	0,0027	$C^{32}H^{22}$
C °/₀ . .	94.03	93.80	94.51	94.58
H °/₀ . .	5.66	5.62	5.69	5.42

Action de HI sur la pyrodypnopinacoline.

Ce chapitre de mes recherches m'a laissé, comme le précédent, le souvenir pénible d'expériences très nombreuses exécutées en vue d'obtenir un produit chimérique $C^{32}H^{26}$, lequel avait été décrit, appuyé d'analyses merveilleuses, dans le travail factice auquel j'ai fait allusion à plusieurs reprises.

Encore une fois, le détail de ces recherches ne nous apprendrait rien et ne ferait que montrer combien j'ai demandé de preuves à l'expérience avant de déclarer fantaisie pure tout ce qui m'a été présenté sur le sujet que je traite aujourd'hui.

L'action de l'acide iodhydrique sur la pyrodypnopinacoline donne, avec des rendements parfois théoriques, le pyrodypnopinalcolène sous ses deux formes caractéristiques. C'est principalement le cas lorsqu'on fait agir, vers 150°, 1 gr. de produit sur 10 c. c. d'acide fumant.

Le pyrodypnopinalcolène que l'on obtient de cette manière distille dans le vide à 300°-320°; il a les mêmes solubilités dans le benzène, l'alcool et l'acide acétique que le produit de déshydratation de l'alcool pyrodypnopinacolique, il donne la même réaction avec NO^3H en solution

acétique et se présente comme lui sous les deux formes cristallines caractéristiques. A l'analyse, il a donné les résultats consignés dans la série *U*.

Série *U*.	I.	II.	
Substance.	0,1422	0,1622	
Eau. . .	0,0752	0,0831	
CO^2. . .	0,4610 0,0291 0,0024	0,5416 0,0181 0,0031	Calculé pour $C^{22}H^{22}$
C°/₀. .	94.46	94.63	94.58
H°/₀. . .	5.87	5.76	5.42

Benzène : 20gr,563 Congélation : 3°,87

Substance . .	0,0957	0,3445	0,4509	0,5579	0,6860
Congélation . .	3°,795	3°,62	3°,552	3°,48	3°,39
M	310	297	315	347	347

Si, dans les mêmes conditions et avec un acide très concentré, on chauffe à 200° au lieu de 150°, et cela pendant une journée environ, il se forme de la triphénylbenzine, un produit volatil à odeur de benzène qui distille avec la vapeur d'eau, et un produit charbonneux insoluble dans l'acide acétique bouillant et dans la potasse alcoolique.

La quantité de ce dernier semble augmenter avec l'énergie de la réaction (la température, la durée de chauffe, la concentration ou la quantité d'acide). Dans les cas où nous avons provoqué l'action la plus énergique, nous n'avons même plus retrouvé de triphénylbenzine.

L'étude de cette réaction exigerait celle de l'action de HI sur le triphénylbenzène; c'est pourquoi nous l'avons reservée.

Nous ne croyons pas possible d'arriver avec l'acide iodhydrique à une hydrogénation méthodique du pyrodypnopinalcolène.

L'alcool pyrodypnopinacolique se comporte avec l'acide iodhydrique comme la pyrodypnopinacoline elle-même.

Je me suis efforcé, dans ce travail, de compléter l'histoire de la distillation de l'isodypnopinacoline α ($C^{32}H^{26}O$).

Nous ne pouvons, il est vrai, prévoir quelle relation existe entre celle-ci et la pyrodypnopinacoline $C^{32}H^{22}O$. Cependant, il est permis de supposer que l'isodypnopinacoline α, au même titre que la dypnopinacone, contient quatre groupements phényliques.

Dypnopinacone	$(C^6H^5)^4.\ C^8H^6(OH)^2$
Isodypnopinacoline α	$(C^6H^5)^4.\ C^8H^6O.$

D'autre part, s'il y avait analogie de structure avec la pyrodypnopinacoline, nous aurions pour celle-ci et pour ses dérivés les formules suivantes :

Pyrodypnopinacoline	$(C^6H^5)^4.\ C^8H^2O$
Alcool pyrodypnopinacolique	$(C^6H^5)^4.\ C^8H^2(OH)$
Pyrodypnopinalcolène	$(C^6H^5)^4.\ C^8H^2.$

L'existence d'un noyau C^8H^2 est peut-être difficile à admettre, et il semble répondre mieux à la réalité des faits de supposer que la déshydrogénation de l'isodypnopinacoline α se ferait du côté des groupes phényle.

Isodypnopinacoline α	$(C^6H^5)^4.\ C^8H^6O$
Pyrodypnopinacoline	$(C^6H^5)^4.C^8H^6O$ ou $(C^6H^4)^2(C^6H^5)^2.C^8H^4O$

L'étude plus complète de l'alcool déshydropyrodypno-

pinacolique, venant à son heure, nous apprendra sans doute des choses intéressantes sur ce point.

Toutes les analyses relatées dans ce travail ont été exécutées par mon préparateur Joseph Joos; elles l'ont été avec un soin et une conscience que je suis heureux de reconnaître ici.

Université de Gand.
Laboratoire de recherches (Doctorat).

Phénomènes magnétostatiques; par P. De Heen, membre de l'Académie.

Nous avons désigné, dans l'iodynamisme, sous le nom de phénomènes magnétostatiques, ceux qui constituent le lien entre l'électrostatique classique et l'électromagnétisme. Nous avons dit qu'un corps pouvait être électrisé à distance par un autre conducteur électrisé, à l'aide de deux procédés différents : 1° par transmission dans l'éther du mouvement électrique tourbillonnant (influence), et 2° par le moyen d'une demi-oscillation éthérée qui a pour résultat d'orienter des électrons dans une direction déterminée.

C'est la dernière de ces manifestations que nous avons désignée sous le nom de phénomène magnétostatique, parce que c'est elle qui intervient également dans l'induction électromagnétique. Il est toujours le résultat du commencement ou de la fin de l'état électrique de l'inducteur, ou encore le résultat de son approche ou de son éloignement.

Nous avons réussi de la manière suivante à isoler les actions magnétostatiques des actions électrostatiques.

L'extrémité d'un conducteur allongé A (fig. 1) étant placée à une distance de 10 centimètres environ du conducteur C d'une machine de Ramsden, on peut observer les trois phénomènes suivants :

1° Au moment où l'on charge le conducteur C, le conducteur A se charge *sur toute sa surface positivement.* Il est aisé de s'en rendre compte avec un plan d'épreuve et un électroscope à feuille d'or indiquant le signe de l'électricité ;

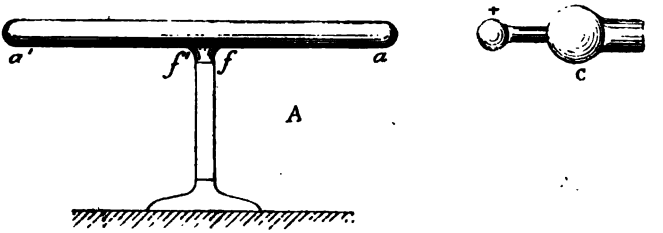


Fig. 1.

2° On place un doigt en *a*, celui de l'autre main en *a'* et on les glisse assez lentement vers *b*, *b'*. Le conducteur, étant un instant abandonné à lui-même, se charge par influence. Le plan d'épreuve se charge d'électricité négative en *a* et d'électricité positive en *a'* ;

3° On décharge le conducteur *c* en le touchant. *Le conducteur A se charge alors entièrement négativement* (*a'* n'a pas été en contact avec le sol pendant la phase 2).

De même, l'approche d'un conducteur électrisé doit déterminer, dans l'enduit de l'électricité de même signe, l'éloignement de l'électricité de signe contraire.

Afin de le montrer, une tige en laiton *ab* était fixée à un manche d'ébonite *m;* une des extrémités *a* était mise en communication, par l'intermédiaire d'un fil, avec un électroscope à feuille d'or indiquant le signe de la charge. Une plaque d'ébonite était fixée en *e*, afin d'éviter qu'en déplaçant la tige *ab*, on ne la mît accidentellement en contact avec le conducteur C. (Il est bon de mettre ce dernier en communication avec une jarre, afin d'accroître sa capacité.)

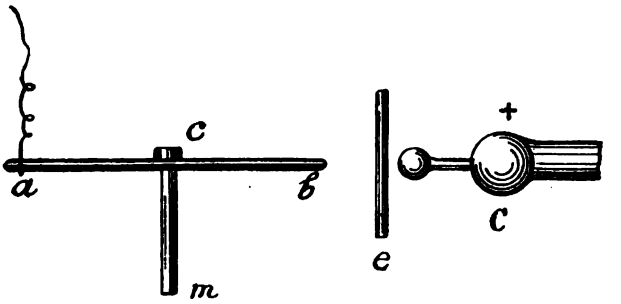


Fig. 2.

Cela étant, si l'on approche le conducteur *ab* de C, il se charge d'électricité de même nom, sur toute sa surface, en *a* et en *b*. Si, ensuite, on le décharge en mettant le doigt en *c* pendant un instant, il se charge après ce contact par influence. Enfin, si, étant dans cette condition d'équilibre, on l'écarte rapidement de C, on le trouve chargé à la fois en *a* et en *b*, c'est-à-dire sur toute sa surface, d'électricité de signe contraire à celle de C.

Afin de nous rendre compte du mécanisme du phénomène, il suffit de rappeler ce que nous avons dit précédemment à ce sujet : si un conducteur A (fig. 3) subit

une pulsation positive *a*, elle déterminera à la surface du conducteur voisin B une pulsation de sens contraire *b*, c'est-à-dire que ce dernier prendra une charge de même nom. (Le courant sera de sens contraire dans l'induction électromagnétique.)

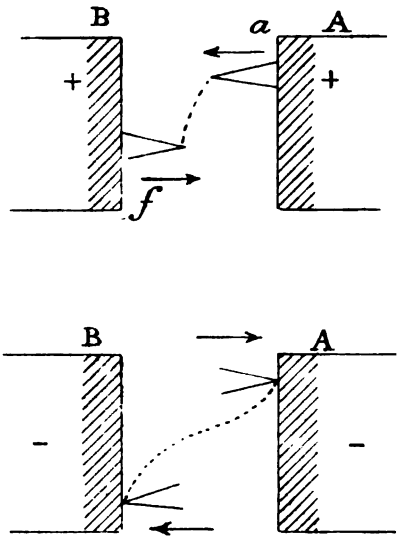


Fig. 3.

L'inverse aura lieu pour une charge négative. De plus, l'orientation et la désorientation détermineront des charges induites de signes contraires.

La loi de Lenz devient donc applicable aux phénomènes magnétostatiques de même qu'elle est applicable aux phénomènes électromagnétiques.

Il est encore intéressant de remarquer que l'action dont nous venons de parler est normale à la surface du

conducteur, alors que l'action de l'influence se produit tangentiellement à la surface.

Il y a deux ans déjà, nous avions pressenti le phénomène que nous indiquons aujourd'hui, mais il nous semblait alors absolument inexplicable. Actuellement, il est devenu une conséquence de notre théorie, et l'expérience que nous venons d'indiquer est d'une telle netteté que le doute est devenu impossible.

—

Sur un paradoxe hydrodynamique;
par G. Van der Mensbrugghe, membre de l'Académie.

Dans plusieurs de mes écrits, j'ai tâché de démontrer qu'une masse liquide quelconque ne peut pas, en général, être regardée comme pratiquement incompressible. Si la pression varie très notablement d'une couche horizontale à une autre, je puis affirmer à bon droit que cette pression ne se manifeste qu'en vertu de l'élasticité développée dans le liquide à un degré d'autant plus marqué que la profondeur augmente davantage. Par exemple, dans les expériences relatives au principe d'Archimède, la poussée n'est due qu'à la force élastique du liquide, laquelle croît avec la profondeur. Sans aucun doute, la compression que j'invoque est extrêmement faible, mais elle n'en existe pas moins, et, à mesure qu'elle croît, même de quantités excessivement petites, elle n'engendre pas moins une réaction élastique suffisante pour faire naître précisément tous les effets observés. En d'autres termes, si le poids spécifique demeure sensiblement le même à différentes profondeurs, on n'a pas, pour ce motif, le

droit de négliger les variations de la force élastique qui deviennent parfois très notables.

Lorsque j'ai développé cette idée dans mon rapport présenté au Congrès international de physique, en 1900 (1), je me rappelle que les membres qui m'ont fait l'honneur d'écouter mon exposé ont été étonnés à tel point qu'un silence un peu embarrassant a succédé à la fin de ma communication. Il n'y a eu qu'un seul professeur étranger qui ait osé venir me déclarer qu'il partageait absolument mon opinion.

Mais, en revanche, aucun physicien n'a tenté, ni alors ni plus tard, de réfuter mes raisonnements, appuyés d'ailleurs sur une série de faits incontestables.

Parmi ces faits, j'ai cité une expérience qui date de 1862, et qui est due à M. J. Saurel, actuellement lieutenant-colonel d'artillerie. Pour plus de clarté, je vais la décrire encore une fois (2) textuellement, comme elle m'a été signalée par l'auteur lui-même.

« Je m'étais avisé de vouloir remonter en chaloupe le » courant que la levée des barrages occasionnait au pont » des Chaudronniers à Gand. Cette levée se faisait le » samedi, mais alors la chute était trop forte, et je savais » par expérience qu'il fallait attendre au moins deux » jours pour effectuer le passage; c'est ce qui explique » que j'ai retenu le jour (un lundi) de ma petite aventure.

» Mon embarcation avait de 6 à 7 mètres de longueur » sur 1^{m},75 de plus grande largeur; elle était bien taillée » à l'avant et bien dépouillée à l'arrière. J'y étais seul,

---

(1) *Sur les phénomènes capillaires*. Paris, Gauthier-Villars.

(2) Voir *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique*, t. XXXVI, p. 485, 1898.

» et je manœuvrais à la godille (une seule rame à l'arrière
» agissant en queue de poisson). L'avant de la chaloupe
» s'élevait donc fortement et l'arrière plongeait. A cette
» époque, les culées du pont des Chaudronniers étaient
» raccordées, en amont, aux côtés du cours d'eau par
» deux larges surfaces courbes; aujourd'hui, ce raccorde-
» ment est obtenu par deux plans verticaux obliques.
» Les dimensions de l'ouverture sont restées à peu près
» ce qu'elles étaient alors (8 mètres de longueur du pont
» et 9 mètres de largeur). J'étais parvenu à faire dépasser,
» par l'extrémité de ma chaloupe, de 1 mètre environ
» l'entrée du pont, lorsque je m'aperçus que le courant
» me laissait parfaitement immobile dans l'axe du pont.
» Je suis resté là près d'un quart d'heure, puis après
» m'être fait dériver, j'ai répété l'expérience à plusieurs
» reprises. »

Une chaloupe qui se maintient immobile au milieu d'un violent courant, voilà certes un phénomène bien surprenant et tout à fait fantastique en apparence! Aussi tous les ingénieurs que j'ai consultés à cet égard m'ont déclaré, les uns plus ou moins timidement, les autres d'une façon catégorique, qu'un équilibre aussi paradoxal leur semblait impossible. Malgré la confiance qu'inspire le nom de l'auteur, ancien élève de l'École du Génie civil à Gand, malgré toutes mes exhortations adressées à ceux qui pouvaient procéder le mieux à des expériences de vérification, les assertions de M. Saurel n'eurent aucune suite et semblaient condamnées à l'oubli.

Heureusement, elles étaient parvenues à la connaissance d'un homme d'une compétence spéciale, qui n'a pas hésité à me fournir une confirmation bien précieuse, non seulement de l'exactitude de l'expérience, mais encore

de ma manière de l'expliquer. Cet observateur consciencieux, c'est M. Frédéric Vande Putte, ingénieur industriel. Je ne puis mieux faire que de reproduire le récit qu'il m'a fait parvenir il y a quelques jours.

« J'ai été de tout temps un fervent amateur de cano
» tage, et depuis 1855, quand j'étais encore sur les
» bancs de l'Athénée, je possédais une embarcation qu'on
» appelait alors une chaloupe à deux rames; elle avait
» 5 mètres de long et environ 1m,20 de large; elle était
» installée pour porter deux rameurs et un barreur, mais
» pouvait aussi fort bien être manœuvrée à la godille.
» Demeurant non loin du pont des Chaudronniers, je
» tentais souvent seul le passage de la chute. Au cours de
» ces traversées, j'avais cru remarquer qu'à un moment
» donné, la barque éprouvait, sur un parcours d'une
» faible étendue, une résistance beaucoup moindre que
» partout ailleurs. N'était-ce qu'une illusion ou le fait
» était-il bien réel? Pour le savoir, j'eus recours au
» moyen suivant : au lieu de me lancer dans le courant
» avec la plus grande vitesse possible, je remontai le
» courant avec beaucoup de lenteur, en ne faisant que
» l'effort nécessaire pour avancer à une toute petite
» vitesse; je pus constater ainsi qu'il y avait une position
» dans laquelle je n'avais presque aucun effort à exercer
» pour rester en place; il suffisait de dessiner le mouve-
» ment de la rame sans employer aucune vigueur. Je
» constatai aussi que cet effet ne se produisait que sur
» une très petite étendue; à quelques centimètres en
» aval ou en amont de cette position, il fallait déployer
» une grande force non seulement pour avancer, mais
» même pour rester en place. Cette position particulière
» correspond exactement à celle renseignée par M. Sau-

» rel ; à ce moment, la barque avait aussi dépassé d'une
» certaine quantité l'entrée du pont.

» La seule différence entre les deux observations, c'est
» que M. Saurel pouvait rester en place sans rien faire,
» tandis que moi j'avais à entretenir un très petit effort.
» Cela tenait très probablement à la différence de lon-
» gueur des deux embarcations et peut-être aussi à la dif-
» férence de leurs formes.

» Mais il y a parfaite concordance quant au point
» capital de la question. Il est prouvé de part et d'autre
» qu'à l'ancien pont des Chaudronniers, il y avait une
» zone réunissant des conditions telles qu'à l'arrière de
» la barque, il se produisait une réaction dirigée d'aval
» en amont et capable de faire équilibre à l'action du
» courant dans le cas de la chaloupe de M. Saurel, ou
» d'annuler presque totalement cette action dans le cas
» de ma barque. »

D'après ces renseignements d'une grande précision, fournis par un expérimentateur qui affirme avoir gardé un souvenir très vivace des particularités du phénomène, je me crois pleinement autorisé à soutenir aujourd'hui, comme je l'ai fait il y a quatre ans (1), que l'état de compression de l'eau sous le pont est plus marqué qu'en amont ou en aval à la même profondeur.

Comme j'ai habité pendant plus de trente ans dans le voisinage immédiat d'un pont sur la Lys, j'ai pu observer mainte et mainte fois, quand le courant était assez fort, la poussée éprouvée brusquement par les bateaux

---

(1) *Sur les propriétés fondamentales des liquides* (ANN. DE L'ASSOCIATION DES INGÉN. SORTIS DES ÉCOLES SPÉCIALES DE GAND, t. XXI, 1898).

remontant la rivière, au moment où ils allaient quitter l'entrée du pont. Il me paraît certain que cette poussée était due également à une augmentation soudaine des pressions du liquide contre l'arrière des bateaux. M. Vandeputte a bien voulu me signaler à cet égard un incident curieux dont il a été témoin. Voici ses propres termes :

« J'arrivai un jour sur le pont des Chaudronniers au » moment où un bateau chargé s'apprêtait à remonter le » courant, qui n'avait rien de comparable au courant » habituel du samedi. Une vingtaine de haleurs s'étaient » attelés à la corde; ils y allaient de toute leur vigueur » et le bateau remontait rondement. Je m'arrêtai pour » observer le phénomène prévu; il se produisit, mais » avec un résultat qui n'était pas dans mes prévisions. » Comme ils allaient relativement vite, au moment où » eut lieu la diminution de la résistance, la détente fut » tellement brusque que les vingt haleurs se trouvèrent » instantanément couchés sur le chemin de halage, » exactement comme si la corde se fût rompue. »

On le voit, il y a des observations précises qui corroborent pleinement le fait si surprenant, observé d'un côté par M. Saurel, de l'autre et vers la même époque par M. F. Vandeputte. Ce fait constitue, à mon avis, un véritable *paradoxe hydrodynamique.*

Tout en invitant de nouveau les ingénieurs à le vérifier à leur tour, je m'efforcerai de le reproduire sur une échelle naturellement fort réduite, dans des expériences de laboratoire.

OUVRAGES PRÉSENTÉS.

Lancaster (*Alb.*). Le climat de la Belgique en 1900. Bruxelles, 1902; in-12 (196 p.).

— Données météorologiques (2e série). Éphémérides météorologiques et naturelles. Bruxelles, 1902; in-12 (160 p.).

Mourlon (*Michel*). Sur les résultats scientifiques qu'il y a lieu d'espérer des sondages effectués en Campine pour la recherche de gisements houillers. Bruxelles, 1902; extr. in-8° (8 p.).

Dalle (*Paul*). Sur le triméthylène-carbinol $\begin{matrix} H_2C \\ H_2C \end{matrix} > CH\text{-}CH_2(OH)$ et ses dérivés. Bruxelles, 1902; extr. in-8° (46 p.).

Monier (*Marcel*). La zômothérapie. Anvers, 1902; extr. in-8° (16 p.).

Doudou (*Ernest*). Étude sur un orthoptère. Changement de couleur dans tous les milieux. Seraing, 1902; extr. in-8° (4 p.).

Bruxelles. *Ministère des Finances*. Administration des Monnaies de Belgique. Rapport du Commissaire des Monnaies, 2e année, 1901.

Louvain. *La Cellule*, recueil de cytologie (J.-B. Carnoy et G. Gilson), tome XVIII, 2d fasc., et tome XIX, 1er fascicule. 1901.

Allemagne et Autriche.

Kölliker (*A.*). Weitere Beobachtungen über die Hofmann'schen Kerne am Mark der Vögel. Iéna, 1902; extr. in-8° (4 p. et 1 pl.).

Riefler (*Dr. S.*). Das Nickelstahl-Compensations-pendel D. R. P. n° 100870. Munich, 1902; in-8° (12 p).

VIENNE. *K. K. Central-Anstalt für Meteorologie und Erdmagnetismus*. Jahrbücher, 1899 und 1900; in-4°.

—

FRANCE.

Aloy (*Jules*). Recherches sur l'uranium et ses composés. Toulouse, 1901; in-4° (51 p.).

Lacaze (*H.*). Sur la connexion linéaire de quelques surfaces algébriques. Toulouse, 1901; in-4° (71 p.).

ARRAS. *Académie des sciences, lettres et arts*. Mémoires, 2° série, tome XXXII, 1901.

—

GRANDE-BRETAGNE.

Lean (*Augus Mac*). Local industries of Glasgow and the West of Scotland. Glasgow, 1901; in-8° (288 p.).

LONDRES. *British Association for the advance of science*. Report of the 71st meeting, at Glasgow in 1901.

GLASCOW. *International Engineering Congress* in 1901. Proceedings of section I, Railways; and section II, Waterways and maritime works. 1902; 2 vol. in-8°.

—

ITALIE.

Prade (*Angel Rodriguez de*). Communication scientifique sur une hypothèse sur la circulation cyclonique de l'atmosphère dans l'hémisphère boréal. Rome, 1902; in-4° (12 p. et 8 pl.).

Rossetti (*Gaetano*). I grandi errori del mondo medico,

ecclesiastico, astronomico e dei governanti; ossia la vera sorgente dei bacilli di qualconque malattia della vita e materialita dei corpi, dell'aria, della delinquenza, libro II. Rome, 1901; in-8° (181 p.).

—

PAYS DIVERS.

Machado (*Virgilio*). L'identité entre les lois de Pflüger et celles de Brenner prouvée par ma découverte de la double polarisation. Lisbonne, 1892; extr. in-8° (12 p.).

— As applicações medicas e cirurgicas da electricidade. Lisbonne, 1895; in-8° (463 p.).

— O exame dos doentes pelos raios X. Lisbonne, 1898; in-8° (18 p.).

— O exame do caração no vivo pelos raios X. Lisbonne, 1900; in-8° (14 p.).

— A medicina na Exposição universal de Paris em 1900. Lisbonne, 1901; in-8° (98 p.).

SAN FERNANDO. *Instituto y Observatorio de Marina*. Anales, seccion 2ª, 1899. In-4°.

LUND. *Université*. Acta, XXXVI et XXXVII, 1900. 2 vol. in-4°.

Association géodésique internationale. Comptes rendus des séances de la 13e conférence générale, réunie à Paris en 1900, volume II, 1901; in-4°.

ACADÉMIE ROYALE DE BELGIQUE

BULLETIN

DE LA

CLASSE DES SCIENCES

1902. — N° 5.

Séance du 6 mai 1902.

M. Éd. Van Beneden, directeur, président de l'Académie.

M. le chevalier Edm. Marchal, secrétaire perpétuel.

Sont présents : MM. G. Dewalque, Éd. Dupont, C. Malaise, F. Folie, Jos. De Tilly, Ch. Van Bambeke, Alfr. Gilkinet, G. Van der Mensbrugghe, W. Spring, Louis Henry, M. Mourlon, P. Mansion, P. De Heen, C. Le Paige, F. Terby, J. Deruyts, Léon Fredericq, J. Neuberg, A. Lancaster, L. Errera, Julien Fraipont, *membres;* Ch. de la Vallée Poussin, *associé;* Maurice Delacre et Pol. Francotte, *correspondants.*

MM. Brialmont et Crépin écrivent pour motiver leur absence.

M. Brialmont exprime en même temps le désir d'être remplacé, comme directeur, pour l'année 1903; son état de santé exige, dit-il, qu'il passe une partie de l'hiver prochain dans le Midi. — La Classe s'occupera de cet objet dans sa prochaine séance.

CORRESPONDANCE.

—

Mme Alfred Cornu annonce la mort de son mari, Marie-Alfred Cornu, associé de la Classe, membre de l'Institut de France, décédé le 12 avril à la Chansonnerie, près Romorantin (Loir-et-Cher), à l'âge de 61 ans.

M. le Secrétaire perpétuel fait savoir qu'il s'est empressé d'adresser à la veuve de l'illustre défunt les condoléances de l'Académie.

— Le Musée Francisco-Carolinum de Linz annonce la mort de son conservateur, Andreas Reischek, décédé à Linz, le 3 avril dernier.

— M. Duhem, professeur à la Faculté des sciences de Bordeaux, remercie la Classe pour les félicitations qui lui ont été adressées à l'occasion de son élection de correspondant de l'Institut de France. Il ajoute que ses écrits auxquels l'Académie de Belgique a bien voulu donner l'hospitalité dans ses recueils, ont eu, sur le choix de l'Académie des sciences de Paris, une influence prépondérante; je dois donc reporter sur l'Académie de Belgique une partie de ma reconnaissance.

— M. Racovitza, sous-directeur du Laboratoire Arago, à Banyuls, fait savoir qu'il accepte la mission de représenter la Classe à l'hommage qui sera rendu, le 9 mai, à Banyuls, à la mémoire de M. de Lacaze-Duthiers.

Il saisit cette occasion pour exprimer sa reconnaissance à l'Académie, non seulement au sujet de cette mission, mais aussi pour la bienveillance que la Classe a bien voulu montrer en plus d'une occasion, ajoute-t-il, surtout aux modestes efforts du naturaliste de la *Belgica*.

— L'Université de Christiania annonce qu'elle célébrera, les 5-7 septembre de l'année actuelle, le centenaire du géomètre Nicolas-Henri Abel. MM. Mansion et Le Paige y représentera l'Académie.

— La Classe accepte le dépôt, dans les archives de l'Académie, d'un pli cacheté envoyé par M. F. Folie, et portant la date du 8 avril dernier.

— M. le Ministre de l'Intérieur et de l'Instruction publique envoie, pour la bibliothèque de l'Académie, un exemplaire des ouvrages suivants :

Archives de biologie, publiées par Éd. Van Beneden et Charles Van Bambeke, tome XVII, 1900;

Revue de l'Université de Bruxelles, 7e année, 1901-1902, nos 1 à 7.

— Remerciements.

— Hommages d'ouvrages :

Atomes et molécules; par A. de Lapparent, associé de la Classe;

a) *Bericht über die Feier von Rudolf Virchow's achtzigsten Geburtstag, am 13. Oktober 1901;* b) *Zur Erinne-*

rung. Blätter des Dankes für meine Freunde; par R. Virchow, associé à Berlin;

Étude d'architectonique végétale. Généralités sur les matériaux et les principes de construction; par Henri Micheels (présenté par M. L. Errera);

Contribution à l'étude de la digestion peptique et gastrique des substances albuminoïdes; par E. Zunz;

Le système Vierendeel aux États-Unis : le viaduc de Kinzua; par A. Vierendeel.

— Remerciements.

— Travaux manuscrits à l'examen :

1° *Sur un problème de la propagation de la chaleur;* par M. Ern. Cesàro, associé de l'Académie, à Naples. — Commissaires : MM. De Tilly, Le Paige et Mansion;

2° *La résistance des centres respiratoire et vaso-moteur à l'action de l'anémie aiguë;* par Jean Derouaux, étudiant en médecine à l'Université de Liége. — Commissaires : MM. Masius et Fredericq.

PRIX THÉOPHILE GLUGE

FONDÉ EN FAVEUR DE LA PHYSIOLOGIE.

(Première période, 1901-1902.)

Fondation.

Par lettre datée de Nice, le 25 janvier 1902, M. John Jaffé et Mme Anna Gluge ont écrit à la Classe des sciences :

« A l'occasion du 50e anniversaire de la naissance de ma femme, nous nous sommes décidés, en mémoire et pour perpétuer le souvenir de son vénéré père, le profes-

seur Gluge, qui a été pendant longtemps membre de l'Académie, à fonder un prix biennal de 1,000 francs, pour le meilleur travail de physiologie fait pendant les deux ans.

» Nous entendons ne mettre aucune restriction à l'attribution de ce prix, seulement nous désirons qu'il soit décerné sans distinction de nationalité ou de religion.

» Le prix devra porter la dénomination : *Prix Théophile Gluge*. Il pourra déjà être attribué cette année.

» Cette fondation a été acceptée pour l'Académie par arrêté royal du 18 mars 1902. »

PROJET DE RÈGLEMENT.

1. Il est institué, sous le nom de *prix Théophile Gluge*, un prix biennal de *mille francs*, à décerner à l'auteur (belge ou étranger) du meilleur travail de physiologie, manuscrit ou publié pendant les deux années précédant la date de clôture de chaque concours.

2. Les mémoires destinés au concours devront être adressés, franc de port, avant le 31 décembre de chaque année à millésime pair (1902, 1904, etc.), à M. le Secrétaire perpétuel de l'Académie, au Palais des Académies, Bruxelles.

3. Les mémoires manuscrits pourront être signés ou anonymes. Dans ce dernier cas, ils porteront une devise, qui sera répétée à l'extérieur d'un pli cacheté, faisant connaître le nom et le domicile de l'auteur.

4. Les mémoires devront être rédigés en français ou

en néerlandais, ou être accompagnés d'une traduction dans une de ces langues.

5. Le résultat du concours sera proclamé dans la séance publique annuelle de la Classe des sciences.

RAPPORTS.

Sur l'avis verbal de M. Spring, une note de M. Oechsner de Koninck intitulée : *Action de quelques sels sur le chlorure d'or*, paraîtra au *Bulletin*.

— Sur l'avis verbal de M. De Heen, le *Bulletin* renfermera un travail intitulé : *Théorie des phénomènes critiques et contribution à la théorie des solutions;* par le professeur D.-J. Traube, avec addition d'une *Note sur la pureté physique des liquides;* par le Dr F.-V. Dwelshauvers-Dery;

— La Classe prononce le dépôt aux archives des dessins avec description sommaire d'un ballon parachute dirigeable, par L.-J. Moelans, le même travail ayant été soumis par l'auteur à l'Académie des sciences de Paris, d'après la remarque des commissaires-rapporteurs, MM. De Heen et Van der Mensbrugghe.

Sur les fonctions d'ordre supérieur de Kinkelin; par J. Beaupain.

Rapport de M. C.-J. de la Vallée Poussin, premier commissaire.

« La nouvelle rédaction de son travail que M. Beaupain a présentée à la Classe des sciences est, à peu de chose près, la reproduction de la première. M. Beaupain

y a apporté seulement quelques améliorations de détail et quelques compléments qui font mieux connaître les relations de son travail avec celui que M. Glaisher a publié dans le *Quarterly Journal*, tome XXVII et tome XXVIII.

L'auteur débute par un avant-propos où, conformément au désir exprimé dans mon premier rapport, il analyse le mémoire de M. Glaisher. Cette analyse suffit pour montrer que le mémoire soumis à notre appréciation est original non seulement par la méthode, mais aussi par la généralité des résultats, ceux de M. Glaisher se déduisant comme cas particuliers de ceux de M. Beaupain, en supposant que la variable prenne des valeurs entières.

Le mémoire de M. Beaupain est très touffu et plein de formules qui ne se prêtent pas à une analyse sommaire. Je me bornerai donc à donner les grandes subdivisions de ce travail et un aperçu seulement des procédés et des résultats.

Les fonctions d'ordre supérieur de Kinkelin qui sont étudiées dans ce mémoire sont les fonctions $G_\lambda(a)$, définies par la relation

$$(1) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad D^{\lambda+2} \log G_\lambda(a) = \lambda!\, D^2 \log \Gamma(a).$$

Cette relation ne définit $\log G_\lambda(a)$ qu'à un polynôme près de degré $\lambda + 1$. Pour achever de déterminer la fonction, l'auteur pose la relation fonctionnelle

$$(2) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad G_\lambda(a+1) = a^{a^\lambda} G_\lambda(a).$$

Celle-ci, comme le montre le mémoire, détermine à une constante près le polynôme introduit par l'intégration de

l'équation (1). Cette dernière constante est enfin déterminée par la condition

$$(3) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad G_\lambda(o) = 1.$$

En particulier, la fonction $G_1(a)$ définie par ces formules est celle de Kinkelin.

Ceci posé, supposons que l'on connaisse une propriété fonctionnelle ou une expression analytique de $\log \Gamma(a)$, l'équation (1) lui fait correspondre une propriété ou une expression de $\log G_\lambda(a)$. Celles-ci s'obtiennent par une intégration répétée $\lambda + 2$ fois. Cette intégration introduit un polynôme de degré $\lambda + 1$, de sorte que toute la question revient à déterminer ce polynôme. Tel est le problème que résout M. Beaupain, et la détermination de ce polynôme lui donne l'occasion d'employer d'ingénieux artifices de calcul.

Le mémoire est divisé en quatre chapitres. Chacun des trois premiers a pour objet essentiel la généralisation d'une propriété particulière de la fonction *gamma*.

Dans le premier, l'auteur trouve la relation qui résulte pour G_λ de l'équation

$$(4) \quad . \quad . \quad . \quad \sum_{\mu=0}^{n-1} D^\lambda \log \Gamma\left(a + \frac{\mu}{n}\right) = D^\lambda \log \Gamma(na).$$

Le second chapitre a pour objet de généraliser la formule de Stirling; le troisième, de trouver pour G_λ un développement en série trigonométrique correspondant à celui que Kummer a trouvé pour $\log \Gamma(a)$.

Dans son dernier chapitre, M. Beaupain fait connaître les relations qui relient les fonctions G_λ à d'autres considérées par M. Alexiesvky.

Nous allons entrer dans quelques détails complémentaires sur la matière des deux premiers chapitres.

Eu égard à l'équation (1), l'intégration de l'équation (4) conduit à la formule

$$(5) \quad . \quad . \quad \sum_{\mu=0}^{n-1} \log G_\lambda\left(a + \frac{\mu}{n}\right) = \frac{1}{n^\lambda} \log G_\lambda(na) + P_\lambda(a),$$

où P_λ est, conformément à notre remarque générale, un polynôme à déterminer de degré $\lambda + 1$. La condition (2) montre ensuite que P_λ dépend d'un polynôme de Bernouilli B_λ par la formule

$$(6) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad P_\lambda(a) = -\frac{\log n}{n^\lambda} B_\lambda(na) + \psi(n),$$

où ψ est indépendant de a. L'expression de ψ s'obtient enfin par une méthode ingénieuse, en tenant compte de la condition (3). On trouve

$$(7) \quad \begin{cases} \psi(n) = \dfrac{n^{\lambda+1} - 1}{2n^\lambda} \log \varpi_\lambda & (\lambda \text{ pair}) \\ \psi(n) = \dfrac{n^{\lambda+1} - 1}{2n^\lambda} \log \varpi_\lambda + (-1)^{\frac{\lambda+1}{2}} \dfrac{B\lambda}{\lambda + 1} \dfrac{\log n}{n^\lambda} & (\lambda \text{ impair}). \end{cases}$$

Les quantités ϖ_λ désignent des constantes analogues à celle d'Euler et qui jouent un rôle fondamental dans tout le mémoire.

L'auteur obtient ensuite une généralisation très intéressante de l'*intégrale de Raabe*, d'où résulte la représentation de ces constantes ϖ_λ par des intégrales définies.

Il multiplie l'équation (5) par $\frac{1}{n}$ et il passe à la limite pour n infini. Il trouve

$$(8)\quad \int_a^{a+1} \log G_\lambda(x)dx = \frac{a^{\lambda+1}}{\lambda+1}\left[\log a - \frac{1}{\lambda+1}\right] + \tfrac{1}{2}\log \varpi_\lambda.$$

Pour terminer le premier chapitre, l'auteur désigne par $g_\lambda(a)$ la fonction qu'on obtient en intégrant λ fois de suite $\log \Gamma(a)$ entre O et a. Ces fonctions sont celles qui ont été considérées par M. Glaisher. C'est donc un premier point où les recherches de M. Beaupain viennent en contact avec celles du savant anglais. D'après leur définition, les fonctions G_λ et g_λ ne peuvent différer que par un polynôme de degré $\lambda + 1$, qui s'obtient sans peine par un calcul de proche en proche.

Le second chapitre a pour objet la généralisation de la formule de Stirling. La formule (1) peut prendre la forme

$$(9)\quad \ldots\quad D^{\lambda+2}\log G_\lambda(a) = \lambda!\int_0^\infty \frac{xe^{-ax}}{1-e^{-x}}dx.$$

Il y a deux cas à distinguer suivant la parité de λ. Considérons seulement celui où λ est pair. L'auteur pose

$$(10)\quad \frac{x}{1-e^{-x}} = \left[1 + \frac{x}{2} + \frac{B_1}{1.2}x^2 + \cdots + (-1)^{\frac{\lambda+1}{2}}\frac{B_\lambda x^{\lambda+1}}{(\lambda+1!)}\right] + \rho(x).$$

Il fait cette substitution dans (9), d'où

$$(11)\quad D^{\lambda+2}\log G_\lambda(a) = \lambda!\left[\frac{1}{a} + \frac{1}{2a^2} + \frac{B_1}{a^3} + \cdots + (-1)^{\frac{\lambda+1}{2}}\frac{B_\lambda}{a^{\lambda+2}}\right]$$
$$+ \lambda!\int_0^\infty \rho(x)e^{-ax}dx.$$

Intégrant $\lambda + 2$ fois, il vient

$$(12)\quad \log G_\lambda(a) = \lambda!\, P_\lambda(a) \log a + Q_\lambda(a) + \lambda! \int_0^\infty \frac{\varphi(x)}{x^{\lambda+2}} e^{-ax} dx.$$

Dans cette formule, P_λ est un polynôme de degré $\lambda + 1$, qui s'obtient immédiatement par l'intégration de la quantité entre crochets dans l'équation (11), et Q_λ est un polynôme introduit par l'intégration et dont la détermination donne lieu à des calculs assez longs. L'auteur trouve

$$\lambda!\, P_\lambda(a) = B_\lambda(a) + (-1)^{\frac{\lambda+1}{2}} \frac{\lambda + 1}{B_\lambda}$$

$$Q_\lambda(a) = -\frac{a^{\lambda+1}}{(\lambda+1)^2} + \frac{B_1}{\lambda+1} C_{\lambda+1,2} \frac{a^{\lambda-1}}{\lambda} - \cdots$$

Ces quantités connues, la formule (12) résout la question. En effet, l'intégrale qui figure dans cette formule se développe immédiatement, suivant les puissances négatives de a, avec l'expression du reste. Il suffit d'y substituer le développement

$$\frac{\varphi(x)}{x^{\lambda+2}} = (-1)^{\frac{\lambda+1}{2}} \left[\frac{B_{\lambda+2}}{(\lambda+3)!} x - \frac{B_{\lambda+4}}{(\lambda+5)!} x^3 + \cdots (-1)^\mu \theta \frac{B_{\lambda+2\mu+2}}{(\lambda+2\mu+3)!} x^{2\mu+1} \right],$$

où l'on a $0 < \theta < 1$.

Cette formule de Stirling généralisée est celle qui se prête le plus avantageusement au calcul numérique. L'auteur en fait un nombre considérable d'applications. Il détermine, en particulier, les logarithmes de ϖ_1, ϖ_2, ϖ_3, ϖ_4 avec un grand nombre de décimales.

M. Glaisher a obtenu, de son côté, une sorte de généralisation de la formule de Stirling qu'il utilise pour le calcul numérique. Mais la démonstration de cet habile géomètre a son point de départ dans une formule de M. Rogel. Cette formule consiste dans un développement en produit infini qui se déduit de la série trigonométrique de Kummer. Les transformations de cette formule de Rogel sont basées elles-mêmes sur la formule sommatoire d'Euler; et, en admettant qu'elles soient rigoureuses, ce que M. Beaupain met en question, elles ne sont, en tout cas, valables que pour les valeurs entières de l'argument.

Nous ne pousserons pas plus loin l'analyse de l'important mémoire de M. Beaupain, car ce qui précède suffit déjà pour prouver la richesse des résultats obtenus et leur valeur d'originalité. Les méthodes de démonstration, inspirées des méthodes les plus élégantes pour traiter la fonction *gamma*, ont un caractère de classicisme qui donne un réel attrait à l'étude du mémoire. Nous proposons donc à la Classe d'en voter l'impression dans les *Mémoires* in-4° et d'adresser des remerciements à l'auteur. »

La Classe adopte ces conclusions, auxquelles ont souscrit les deux autres commissaires, MM. P. Mansion et J. Deruyts.

—

*Contribution à l'étude du rhizomorphe de l'*ARMILLARIA MELLEA *Vahl.;* par Jules Goffart.

Rapport de M. A. Gravis, premier commissaire.

« L'appareil végétatif de certains champignons se présente sous l'aspect de longues racines et mérite le qualificatif de rhizomorphe qui lui a été donné. Le mycélium de l'*Armillaria mellea* Vahl. est un rhizomorphe vivant normalement sous l'écorce des arbres malades; il émet des prolongements souterrains qui vont, à plusieurs mètres de distance, envahir d'autres arbres encore sains. Au parc de Longchamps-sur-Geer, dans le magnifique domaine du très regretté baron Michel-Edmond de Selys Longchamps, on fit, en 1900, la découverte d'un énorme rhizomorphe d'*Armillaria* qui s'était accidentellement développé dans l'eau courante d'un ruisseau. Grâce aux conditions spéciales de ce milieu, on put se procurer des matériaux très favorables aux recherches anatomiques, notamment de nombreux sommets végétatifs si difficiles à récolter dans les circonstances ordinaires.

L'étude de ces objets fut confiée à M. Jules Goffart, professeur à l'École moyenne de Leuze. Ce jeune botaniste a su, par un examen méthodique et approfondi des matériaux qui lui ont été remis et par celui d'autres qu'il a récoltés lui-même, apporter une contribution nouvelle à nos connaissances dans un sujet étudié déjà par plusieurs bons observateurs et par de savants mycologues tels que

de Bary et Brefeld. Son attention s'est portée principalement sur le développement des cordons rhizomorphes et sur les modifications que leur structure subit avec l'âge.

Dans le sommet végétatif, de bonnes préparations du méristème ont permis une discussion de la difficile question de l'origine de la coiffe, du cortex et de la médulle.

Dans la région jeune, les éléments se différencient : la médulle notamment comprend alors des hyphes primaires et des hyphes secondaires de plusieurs sortes. De singulières productions superficielles apparaissent et prennent, sur les rhizomorphes aquatiques, un accroissement beaucoup plus marqué que sur les rhizomorphes végétant dans les conditions habituelles.

Dans la région adulte enfin, la structure n'est nullement définitive, comme on était porté à l'admettre jusqu'ici; elle subit au contraire d'incessantes modifications. Un cortex secondaire se substitue peu à peu au cortex primitif fissuré et décortiqué. Le massif central subissant un accroissement diamétral continu, ses éléments périphériques entrent successivement dans la composition du cortex pour remplacer les couches superficielles exfoliées. Les hyphes qui constituent la médulle proprement dite sont de diverses catégories : l'auteur les décrit successivement et indique leur origine. Outre les hyphes végétatives, il a reconnu l'existence d'hyphes de réserve, les unes étroites à lumen oblitéré, les autres larges avec ou sans tubérosités échinuleuses.

Les rhizomorphes aquatiques renferment également,

quoique en petit nombre, des hyphes vasculaires analogues à celles qui ont fourni à notre savant collègue, M. le professeur Van Bambeke, l'occasion d'observations si délicates et si intéressantes.

Dans les conclusions et le résumé qui terminent son travail, l'auteur énonce très succinctement et d'une façon précise les résultats obtenus par ses recherches sur l'histogenèse et l'organisation des rhizomorphes aquatiques comparés aux rhizomorphes vivant sous terre ou sous l'écorce des arbres. En plusieurs points, il complète ou rectifie les vues émises par ses devanciers. En suivant pas à pas le développement et les transformations de l'organisation des rhizomorphes de l'*Armillaria*, il a réussi à expliquer les différences d'aspect que ces rhizomorphes peuvent présenter dans le temps, sujet incomplètement élucidé jusqu'ici.

Le manuscrit soumis à l'appréciation de l'Académie est accompagné d'une vingtaine de figures parfaitement exécutées : les unes indiquent l'aspect d'ensemble des coupes pratiquées dans des rhizomorphes de divers âges; les autres fournissent des détails sur la structure des diverses catégories d'hyphes.

Je propose à la Classe des sciences d'adresser à M. J. Goffart des félicitations pour son travail et de décider que celui-ci sera publié, avec les figures, dans le recueil des *Mémoires* in-4°. »

—

Rapport de M. Van Bambeke, deuxième commissaire.

« J'ai lu avec beaucoup d'intérêt le travail de M. le Dr Jules Goffart, soumis à notre appréciation. A l'excellente analyse faite de ce travail par mon savant collègue, M. le professeur Gravis, premier rapporteur, il ne me reste rien à ajouter. C'est dire que je me rallie très volontiers aux conclusions de son rapport. »

M. Gilkinet se rallie très volontiers, dit-il, aux conclusions des deux savants premier et deuxième commissaires.

Conséquemment, le travail de M. Goffart paraîtra avec les deux planches qui l'accompagnent dans le Recueil in-4°.

COMMUNICATIONS ET LECTURES.

Action de quelques sels sur le chlorure d'or; par le Dr W. Oechsner de Coninck (1).

Les sels dont j'ai étudié l'action réductrice sur le chlorure d'or sont le sulfate manganeux, le chlorure manganeux et le sulfate uraneux. Ces trois sels ont été employés dans un très grand état de pureté.

---

(1) Recherches faites à l'Institut de chimie de la Faculté des sciences de Montpellier.

Sulfate manganeux. — Ce sel a été dissous dans une grande quantité d'eau, et la solution a été mélangée, volume à volume, avec une solution également étendue de chlorure d'or; ensuite la liqueur a été placée dans une salle très obscure. La précipitation de l'or n'a commencé qu'au bout de dix à douze jours environ, et elle s'est continuée lentement; l'or s'est précipité sous forme d'une poudre brunâtre à reflets violacés. La liqueur a été exposée à la lumière solaire, mais les radiations lumineuses n'ont pas exercé une action bien manifeste.

Des solutions étendues des deux sels ont été mélangées dans un matras; la solution de sulfate était en excès; en chauffant légèrement, je n'ai obtenu aucun effet. La précipitation n'a commencé qu'au moment où l'ébullition s'établissait; l'or précipité s'est présenté sous l'aspect décrit tout à l'heure. En somme, l'action du sulfate manganeux se rapproche de celle du sulfate ferreux.

Sulfate uraneux. — L'expérience a été conduite comme pour le sulfate manganeux; l'or a été précipité beaucoup plus lentement, sous la forme de paillettes extrêmement ténues, surnageant la liqueur et douées d'un bel éclat métallique. A la lumière solaire, la précipitation a augmenté dans une certaine mesure. J'ai mélangé, dans un petit matras, des solutions aqueuses étendues de sulfate uraneux et de chlorure d'or; j'ai chauffé petit à petit jusqu'à l'ébullition, mais il ne s'est produit aucune réaction; le matras a été abandonné dans l'obscurité, et, quarante-huit heures après, il n'y avait pas signe de précipitation.

Chlorure manganeux. — Même mode opératoire; dans la salle obscure, la précipitation *n'a été qu'ébauchée*, mais à la lumière solaire, elle est devenue assez rapide. Dans ces conditions, l'or s'est précipité sous forme pulvérulente; il adhérait aux parois du ballon; il fallait regarder celui-ci par réflexion pour apercevoir le dépôt d'or avec son éclat particulier; par transparence, on ne voyait absolument rien. Des solutions étendues des deux sels ont été mélangées dans un matras et portées à l'ébullition; rien ne s'est produit. L'expérience a été répétée avec des solutions un peu plus concentrées; même résultat négatif au bout de trente heures. La lenteur extrême avec laquelle l'or a commencé à se précipiter dans la première expérience m'a amené à penser qu'il se produisait une réaction entre $MnCl^2$ et $AuCl^3$, capable de paralyser, au moins pendant un certain temps, la précipitation métallique. Je me suis demandé s'il ne se produirait pas un *état d'équilibre* entre les deux réactions suivantes, qui sont antagonistes :

$$a)\ MnCl^2 + AuCl^3 = MnCl^4 + AuCl;$$

$$b)\ AuCl + MnCl^4 = AuCl^3 + MnCl^2.$$

Ce serait l'intervention d'une force aussi puissante que la lumière solaire, qui permettrait la réduction totale :

$$3MnCl^2 + 2AuCl^3 = 3\,MnCl^4 + 2Au.$$

Quoi qu'il en soit de cette explication, il demeure certain que l'action réductrice du chlorure manganeux est remarquablement lente et que ce sel a agi plus faiblement que le sulfate du même métal.

—

Théorie des phénomènes critiques et contribution à l'étude des solutions; par le Dr J. Traube.

On a couramment admis, jusqu'aujourd'hui, qu'un liquide porté à sa température critique formait à celle-ci un fluide homogène en toutes ses parties dans le tube qui le renferme.

Il suffit pourtant d'un examen un peu attentif des phénomènes qui se produisent vers cette température pour faire naître de justes doutes.

En ce qui me concerne, j'ai voulu contrôler les expériences des physiciens qui ne partagent pas l'opinion simpliste énoncée plus haut, en particulier celle de Ramsay (*), Battelli (**), De Heen (***), Galitzine (iv) et Dwelshauvers-Dery (v), et je n'hésite plus à confirmer les

---

(*) Ramsay, *Proceed. Roy. Soc.*, 30, 323, 1880, et 31, 194, 1880-1881.

(**) B. Battelli, *Ann. Chim. et Phys.*, 6, 29, 400, 1893.

(***) De Heen, *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique*, 6 mai 1879; *ibid.*, 24, 96, 1892. *La Chaleur*, 1894. *Zeitschrift f. kompr. und flüs. Gase*, 7, 8, 9, 1898. *Ann. Chim. et Phys.*, 7, 2, 96; *ibid.*, t. IV. *Les légendes du point critique*, 1901. *Les dernières mésaventures du point critique*, 1901. En collaboration avec M. Dwelshauvers-Dery, *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique*, 3, 28, 46, 1894.

(iv) Galitzine, *Wied. Ann.*, 50, 521, 1893. *Acad. Sc. Saint-Pétersbourg*, 111, n° 2, p. 131, 1895, et XI, n° 3; et Galitzine et Wilip, *Rapports du Congrès int. de phys.*, Paris, t. I, 668, 1900.

(v) Dwelshauvers-Dery, *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique*, 3, 570, 1895. *Ibid.*, 31, 277, 1896. *Ibid.*, 2, 1895. *Ibid.*, 3, 1896. *Ueber kritische Daten*, 1901.

Voir également : J. Traube, *Theorie der kritischen Erscheinungen und der Versdampfung* (Wied. Ann., t. VIII, 1902, pp. 267-311).

résultats qu'ils ont obtenus et que l'on peut résumer en disant que l'homogénéité est loin d'être parfaite à la température critique et que même elle ne s'établit que lentement à une température qui la surpasse de 10°.

Cette conviction, que la théorie simpliste du point critique est incapable de rendre compte des phénomènes réellement existants, m'a amené à discuter la question à nouveau et à conclure aux hypothèses que l'on trouvera développées au cours de ce travail.

Hypothèse.

Ainsi que van der Waals l'admit en établissant la formule qui porte son nom, la quantité désignée par b, c'est-à-dire le volume même des molécules, fut considérée tout d'abord comme constante et indépendante de la température. Cette opinion a été depuis lors abandonnée par presque tous les physiciens, y compris van der Waals lui-même (*). J'ai calculé antérieurement la valeur de b rapportée à un grammolécule, en utilisant les valeurs données par Young (**) et la formule de van der Waals. La table suivante contient ces valeurs pour un certain nombre de substances. Elle est composée des résultats concordants publiés par Guldberg (***) et Berthelot (IV) pour b_0 (zéro absolu), ainsi que des valeurs $b_k \left(= \frac{V_k}{3}\right)$ extraites des observations de Young pour la température critique.

(*) I.-D. van der Waals, *Zeitschr. phys. Chem.*, 38, 257, 1901.
(**) J. Traube, *Wied. Ann.*, 4, 5, p. 550 et 560, 1901.
(***) C.-M. Guldberg, *Zeitschr. phys. Chem.*, 32, 116, 1900.
(IV) D. Berthelot, *Comptes rendus*, 130, p. 713, 1900.

Températures.	Valeurs de b						
	i — Pentane.	n — Hexane.	n — Heptane.	n — Octane.	Éther éthylique.	Tétrachlorure de carbone.	Tétrachlorure d'étain.
— 273	81,3	94,8	106,1	123,5	72,2	72,5	87,4
5	87,5	101,1	114,5	128,3	78,1	75,7	91,8
35	88,5	103,1	116,2	130,0	»	76,9	93,9
65	90,2	103,9	117,4	132,0	80,6	77,8	95,1
105	92,2	104,9	119,7	134,0	81,4	78,9	96,9
155	97,8	110,7	121,4	136,7	88,0	81,8	»
187,8	102,2	»	»	»	»	»	»
194,4	»	»	»	»	93,6	»	»
205	»	116,9	127,3	140,9	»	83,4	101,3
234,8	»	122,1	»	»	»	»	»
235	»	»	133,7	143,9	»	»	»
255	»	»	146,0	»	»	»	106,4
266,9	»	»	141,9	»	»	»	»
275	»	»	»	158,3	»	»	109,6
283,1	»	»	»	»	»	92,0	»
296,2	»	»	»	163,0	»	»	»
318,7	»	»	»	»	»	»	115,8

Températures.	Valeurs de *b*					
	Benzol C^6H^6.	Fluorbenzol C^6H^5Fl.	Chlorbenzol C^6H^5Cl.	Iodbenzol C^6H^5I.	Alcool méthylique.	Acide acétique.
— 273	66,4	70,6	79,0	89,8	29,8	43,8
5	70,3	74,2	82,8	93,5	»	46,4
35	70,4	»	83,5	93,0	32,6	46,7
65	71,8	76,2	84,1	93,1	32,9	47,1
105	72,6	77,3	85,4	95,9	32,5	47,9
155	75,4	80,6	87,4	96,4	33,0	48,2
205	76,7	81,7	87,0	»	34,7	50,2
240	»	»	»	»	39,3	»
255	82,2	86,9	90,0	98,4	»	51,3
286,55	»	90,1	»	»	»	»
288,5	85,4	»	»	»	»	»
305	»	»	»	»	»	57,2
321,65	»	»	»	»	»	56,8
360	»	»	102,1	»	»	»
448	»	»	»	116,1	»	»

Températures.	Valeurs de *b*.				
	Formiate de méthyle.	Acétate d'éthyle.	Propionate de méthyle.	Eau.	Mercure.
— 273	45,3	72,8	70,4	»	14,0
10	»	»	»	»	14,07
25	»	»	»	16,87	»
50	»	»	»	16,14	»
70	48,2	»	»	»	»
90	»	»	77,1	15,54	»
110	49,4	79,5	78,8	»	»
170	52,8	83,0	81,1	»	»
185	54,8	»	»	»	»
195	56,6	»	»	»	»
210	»	87,6	83,5	»	14,16
214	57,3	»	»	»	»
225	»	91,1	»	»	»
235	»	95,4	90,4	»	»
250,1	»	95,3	»	»	»
257,4	»	»	94,0	»	»
350	»	»	»	»	14,24

Comme on le voit, les valeurs b croissent avec la température, à l'exception de l'eau et de l'alcool méthylique, qui sont associés. L'augmentation s'accentue vers la température critique. Pour le mercure, qui est monoatomique, les variations de b sont insignifiantes.

Les valeurs b_0 et $\frac{v_k}{3}$ continuent bien la progression indiquée par les autres.

La question se pose de savoir si $\frac{v_k}{3} = b_k$ représente la valeur limite de b ou bien si, après le passage à l'état gazeux, c'est-à-dire au-dessus de la température critique, b augmente encore.

Tel est en effet le cas.

Déjà dans la première édition de son ouvrage sur la continuité des états liquide et gazeux, van der Waals trouve pour CO^2 des valeurs très différentes de b, suivant que celui-ci est pris pour l'un ou l'autre état. Par exemple (*) à 13°,1, b réduit à l'unité de volume et de pression vaut à l'état gazeux 0,00238 et à l'état liquide 0,00162. Le rapport des deux est de 1,47. A 21°,5, ce rapport prend la valeur $\frac{0.00211}{0,00179} = 1,34$.

De même pour l'éthylène (**). Il faut remarquer que $b_{C_2H_4}$ continue à augmenter avec la température, pour atteindre sans doute une valeur constante (***).

J'ai démontré dernièrement par un autre procédé l'accroissement de b lors du changement d'état (IV).

(*) *Loc. cit.*, p. 80.

(**) *Loc cit*, p. 86.

(***) P. De Heen et F.-V. Dwelshauvers-Dery, *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique*, 3, 28, p. 47, 1894.

(IV) J. Traube, *Wied. Ann.*, 4, 5, 560, 1901.

D'après les théories de van der Waals et de Clausius-Mosotti, le quotient de b_k par la constante de Lorenz-Lorentz, relative à la réfraction moléculaire $\frac{n^2-1}{n^2+2}$, doit être rapproché de 4. Ainsi que je l'ai exposé, c'est, en effet, le cas, au moins dans les limites que permettent d'atteindre les diverses hypothèses par lesquelles on doit passer pour établir ces théories. Pour dix-sept combinaisons très variées (*), ce quotient est compris entre 3,2 et 4,8. Pour les combinaisons non associées, telles que les hydrocarbures et les éthers, la valeur du quotient se rapproche de 4. Le nombre 4,8 a été obtenu pour l'alcool méthylique, qui est fortement associé.

Le changement d'état modifie peu la valeur de la réfraction moléculaire. D'après le calcul de Heilborn (**), la valeur de $\frac{b_{gaz}}{\frac{n^2-1}{n^2+2}}$ est pour l'hydrogène de 5,69 et pour l'éthylène gazeux, vers 100°, de 5,62; moyenne 5,655 ou $4\sqrt{2}$ et, par conséquent, il faudrait que b eût augmenté dans le rapport de $1 : \sqrt{2}$ lors du changement d'état. Tel est le résultat obtenu pour CO^2. On aurait donc

$$b_{gaz} = \sqrt{2}\, b_{k\,(\text{liquide})}$$

Ce résultat est corroboré par les travaux de Young.

D'après la théorie de van der Waals, le quotient de la densité critique, calculé par sa valeur observée, devrait être de $^8/_3 = 2,67$. D'après Young, il a, au contraire, la valeur 3,765 pour toutes les substances non associées,

---

(*) J. Traube, *loc. cit*, 552.

(**) P. Heilborn, *Phil. Mag*, 5, 34, 459, 1892.

valeur qui vaut $2,67\sqrt{2}$. C'est le même rapport que tantôt.

Van der Waals lui-même arrive à ce résultat (*) que b_k ne représente pas le maximum de b.

Toutes ces raisons prouvent que *le volume moléculaire* b *augmente sensiblement par le passage de l'état liquide à l'état gazeux* et que son augmentation est dans le rapport $1 : \sqrt{2}$.

Cette augmentation de b est précisément la raison des soi-disant anomalies observées par De Heen, Dwelshauvers-Dery, Galitzine et d'autres.

Comme à la température critique et en général à des températures correspondantes la constante b et le covolume v-b sont proportionnels (**), on ne peut guère douter que ces deux valeurs croissent également dans le rapport $1 : \sqrt{2}$. Par conséquent, *les volumes totaux et les covolumes d'une molécule gazogénique et d'une molécule liquidogénique sont entre eux comme les valeurs correspondantes de b.*

On se rappelle que, dans un tube scellé, les molécules liquidogéniques se tiennent environ dans l'espace occupé antérieurement par le liquide et que les molécules gazogéniques occupent sensiblement la partie supérieure. Les deux sortes de molécules diffusent lentement l'une dans l'autre.

L'influence du temps sur ce phénomène résulte des observations de Guye, Galitzine, etc.

Ces remarques conduisent à une simplification de mon hypothèse.

J'ai admis que b (voir table, pages 321 à 323) va en augmentant peu à peu avec la température pour subir

---

(*) I.-D. VAN DER WAALS, *Zeitschr. phys. Chem.*, 38, 259, 1901.
(**) J. TRAUBE, *Wied. Ann.*, 4, 5, 556, 1901.

une augmentation subite à la température critique. On peut ajouter :

L'augmentation du volume des atomes composant les molécules ne se produit pas peu à peu quand la température s'élève. Il n'y a que deux sortes de molécules, liquidogéniques et gazogéniques. Elles sont miscibles l'une dans l'autre. La température détermine la proportion des deux espèces, aussi bien dans les liquides que dans les vapeurs saturées.

Les liquides physiquement purs, se composant exclusivement de molécules liquidogéniques, ne peuvent exister, à mon avis, qu'au zéro absolu. Quand la température s'élève, il se forme des molécules gazogéniques dont le nombre va en croissant. *Les liquides* tels que l'eau, l'alcool, etc., *sont, par conséquent, au-dessus du zéro absolu des solutions de particules gazogéniques dans la phase liquidogénique. Les vapeurs saturées, par opposition, sont des solutions de particules liquidogéniques dans la phase gazogénique.*

Vers la température critique, le rapport du nombre de particules des deux sortes varie rapidement avec la température. Mais ici aussi, à chaque température correspond un rapport bien déterminé entre b_{gas} et $b_{liquide}$.

Mais l'obtention de cet état d'équilibre exige un temps assez considérable, d'où les différences de densité observées par De Heen, Galitzine, etc., en dessous de la température critique, d'où encore les hauteurs variables du liquide dans le même tube et, enfin, les changements de cette hauteur avec le temps pour arriver à un état final, fixe celui-ci.

La température critique est, pour moi comme pour De Heen, une température de *transformation*. Elle représente un point triple. Elle est la température où les

particules liquidogéniques et gazogéniques peuvent se mélanger en toutes proportions. C'est le point de rencontre des deux courbes de solubilité de ces particules l'une dans l'autre, le point de réunion des phases liquide et gazeuse.

La figure 1 représente schématiquement ces faits.

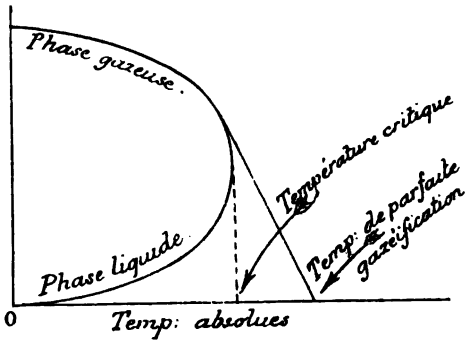


Fig. 1.

Au zéro absolu, la phase liquide et la phase gazeuse sont pures, sans mélange de molécules de l'autre sorte. A mesure que la température s'élève, le mélange s'accentue. Les courbes de ces deux phases se rencontrent à la température critique et constituent au-dessus de celle-ci une courbe unique très sensiblement droite qui représente le rapport minimum de $\frac{b_{\text{liquide}}}{b_{\text{gaz}}}$. Cette courbe coupe l'axe des températures en un point digne d'intérêt, nommé par De Heen *température de la dissociation physique* et que je préférerais appeler le *point de parfaite gazéification*. C'est la température au-dessus de laquelle il ne peut plus exister que des molécules gazogéniques. Nous n'examinerons pas aujourd'hui si ce point est ou non très voisin de la température critique.

Il est toujours regrettable de devoir recourir à de nouvelles hypothèses.

Pourtant, les résultats obtenus par De Heen, etc., en exigent une. Celle que je propose a l'avantage, si elle renverse les idées coutumièrement admises sur la continuité des états liquide et gazeux, d'éclaircir et de simplifier la théorie de van der Waals et d'autres chapitres de la question.

Tout d'abord, l'équation fondamentale

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$$

peut être maintenue.

Admettons pour les températures comprises entre le zéro absolu et le point de parfaite gazéification *deux* valeurs de b et posons

$$b = (1 - y)b_{\text{liquide}} + yb_{\text{gaz}},$$

en appelant y le *coefficient de gazéification*, c'est-à-dire la fraction d'un grammolécule de liquide qui est passée à l'état gazogénique.

Si l'on tient compte, non seulement des attractions et des volumes moléculaires, mais encore de l'existence de *deux* volumes, il semble que l'on puisse expliquer les écarts aux lois des gaz pour de hautes températures et pressions ainsi qu'au voisinage du point de condensation, en se basant exclusivement sur la formule de van der Waals (*).

Comme au-dessous du point de parfaite gazéification,

(*) Comme il résulte surtout du travail de De Heen et Dwelshauvers-Dery, *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique*, 3, 28, 47, 1894.

il existe toujours des molécules liquidogéniques dans la phase gazeuse, ce n'est qu'au-dessus de ce point et pour des pressions minimes que l'on peut s'attendre à trouver une valeur constante pour b_{gaz}, ce qui correspond bien aux résultats obtenus par Amagat.

Ainsi que De Heen l'a indiqué, la courbure des isothermes dans les environs du point critique se comprend aussi grâce à la présente hypothèse, et, chose importante, *la forme des isothermes au-dessous du point critique s'explique et le troisième volume devient réalisable.*

James Thomson a montré que les variations de la pression et du volume en dessous de la température critique sont représentées par des courbes dont la forme est indiquée figure 2.

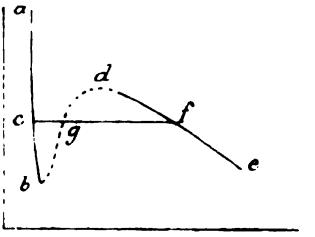


Fig. 2.

Les segments *ab* et *de* sont réalisables et correspondent respectivement au liquide et au gaz, mais le segment *bd*, qui suppose un accroissement simultané de pression et de volume par le changement d'état, n'est pas réalisable, au grand dam de la théorie de van der Waals, pas plus que le troisième volume. Ce dernier l'est dans notre hypothèse, comme la théorie l'exige. Comme il faut admettre que le volume des molécules gazogéniques est

plus grand que celui des molécules liquidogéniques, il est, en effet, nécessaire qu'au changement d'état, les molécules augmentent à la fois de pression et de volume.

Cette hypothèse remplit donc une lacune de la théorie de van der Waals.

Elle éclaire également la théorie des états correspondants.

En ce qui concerne la capillarité, on remarque que la courbe qui représente la tension superficielle est sensiblement droite jusque près du point critique, où elle présente une inflexion subite. Si l'on calcule par extrapolation la température où la capillarité devrait devenir nulle d'après l'allure générale du diagramme, on arrive à des températures supérieures aux températures critiques, ainsi que le prouve la table suivante, extraite des travaux de Schiff. Il n'y a d'exception que pour le sulfure de carbone (*).

	Températures critiques observées.	Température critiques calculées.
	—	—
Benzol	289	299
Chlorbenzol	360,7	370
Éther éthylique	196	220
Trichlorure de phosphore	285,5	295
Bromure d'éthyle	226	265
Sulfure de carbone	274,7 ?	271,8
Brome	302,2	329
Acide acétique	321,6	375
Acide propionique	338,7	388
Alcool éthylique	237	359
Eau	362,4	497

Les différences sont en général peu importantes pour les substances non associées, considérables pour les sub-

(*) R. Schiff, *Gaz. Chem. Ital.*, 14, p. 1, 1884.

stances associées. Nous n'examinerons pas aujourd'hui la relation qui peut exister entre ces différences, l'étendue de la période critique et la température de parfaite gazéification.

Cherchons à déterminer le rapport des volumes des molécules gazogéniques et liquidogéniques et le rapport de leur nombre à diverses températures.

De Heen a trouvé 2,0 pour le maximum du rapport des densités du CO^2 à l'état liquide et à l'état gazeux vers le point critique, tandis que Galitzine, observant sur de l'éther à 0°,45 au-dessus de la température critique, obtient 35,5 %, valeur approchée de $\sqrt{2}$.

D'après les calculs très approchés de Berthelot (*), le volume minimum b_0 au zéro absolu est pour un grammo-lécule de CO^2 égal à 25cc,5; le volume b_{gaz} (**) est trouvé égal à 51cc,5 à 0° en le calculant d'après l'écart avec les lois des gaz. Le rapport de ces volumes est 51,5 : 25,5 = 2,02.

Pour l'hydrogène, la valeur limite de b_{gaz}, calculée de même, est de 10cc,97; j'ai établi ailleurs (***) que $b_{273} = 2 \times 3,1 = 6,2$; au zéro absolu, cette valeur serait comprise entre 5 et 5,5. Le rapport des volumes serait donc ici compris entre 2,0 et 2,19.

Mais ce calcul peut être généralisé.

D'après ce qui précède, la valeur limite de

$$b_{gaz} = \sqrt{2} b_k,$$

(*) Pour des températures supérieures, cette quantité peut augmenter encore de 6-8 %. VAN DER WAALS, *Continuität*, 1, p. 81, 1881.

(**) J. TRAUBE u. F.-B. AHRENS, *Samml. chem. Vortr.*, IV, 25, 1899.

(***) C.-M. GULDBERG, *Zeitschr. phys. Chem.*, 32, 116, 1900.

b_k désignant le tiers du volume liquide à la température critique. D'après Guldberg, celui-ci est très approximativement proportionnel au volume occupé au zéro absolu. Pour vingt-deux substances (*), dont les unes sont associées et les autres pas, j'ai trouvé pour $\frac{v_k}{v_0}$ des valeurs comprises entre 3,72 et 4,01, en moyenne 3,88. D'après la théorie de van der Waals,

$$\frac{b_k}{b_0} = \frac{3,88}{3};$$

donc on aurait

$$\frac{b_{gaz}}{b_0} = \frac{\sqrt{2} \times 3,88}{3} = 1,83.$$

Si l'on fait abstraction des substances associées, la moyenne s'élève de 3,88 à 4 environ. Pour les substances non associées, on peut donc dire que *les volumes des molécules gazogéniques et liquidogéniques sont dans le rapport 2 : 1* environ.

Ce résultat concorde avec ceux obtenus antérieurement par De Heen et Galitzine.

Pour montrer la concordance avec les résultats de De Heen, qui trouve pour le rapport $\frac{\text{densité du liquide}}{\text{densité de la vapeur}}$ le maximum 2,15, il faut se rappeler que l'espace antérieurement occupé par le liquide est presque uniquement rempli de molécules liquidogéniques après la transformation, tandis que la partie supérieure du tube scellé est surtout occupée par des molécules gazogéniques. Ce fait résulte de la tendance des molécules gazogéniques à quitter le liquide.

Galitzine a du reste remarqué que, même au-dessous

(*) J. Traube, *Wied. Ann.*, 4, 5, pp. 552 et 564, 1901.

de la température critique, les couches supérieures du liquide sont moins denses que les couches profondes. De plus, Dwelshauvers-Dery note une contraction de l'anhydride carbonique en tube scellé au-dessous de la température critique quand l'échauffement est rapide, ce qui indique la séparation des deux sortes de molécules. Si nous admettons qu'elle soit complète, ce qui paraît être le cas dans beaucoup d'expériences de De Heen, nous trouverons que nos chiffres et les siens correspondent. Il n'y a pas non plus de contradiction avec Galitzine.

Il est facile de calculer le nombre relatif des molécules dans l'hypothèse où le rapport des volumes est 2.

On a

$$b_t = (1 - y) b_{\text{liquide}} + y b_{\text{gaz}} ;$$

faisons

$$b_{\text{liquide}} = b_0 \qquad \text{et} \qquad b_{\text{gaz}} = 2 b_{\text{liquide}},$$

on obtient

$$y = \frac{b_t - b_0}{b_0} = \frac{b_t}{b_0} - 1 .$$

La table, pages 321 à 323 permet de calculer y. Ce calcul donne par exemple pour l'éther à 0°, 8 % de molécules gazogéniques.

Le rapport cité entre b_0 et b_t conduit à ce théorème qu'*à des températures correspondantes*, et par conséquent aussi, d'une façon approchée, aux températures d'ébullition, *le rapport du nombre de molécules gazogéniques au nombre total des molécules est le même pour toutes les substances.*

La chaleur de vaporisation.

Si l'hypothèse admise est exacte, l'augmentation de volume des atomes composant la molécule influera sur le phénomène de l'évaporation, même en dessous de la tem-

pérature critique; son influence sera sensible sur la *chaleur de vaporisation.*

Bakker (*) a été le premier à montrer que, d'après la théorie de van der Waals, la chaleur de vaporisation moléculaire doit être

$$\lambda = \int_{v_{liquide}}^{v_{gaz}} k dv + p(v_{gaz} - v_{liquide}),$$

équation dans laquelle v_{gaz} et $v_{liquide}$ représentent les volumes moléculaires aux états notés par l'indice, k la pression interne et p la pression externe.

Si l'on remplace k par $\frac{a}{v^2}$ et si l'on intègre, on obtient

$$\lambda = a\left(\frac{1}{v_{liquide}} - \frac{1}{v_{gaz}}\right) + p(v_{gaz} - v_{liquide}),$$

équation qui pour la vaporisation ordinaire peut s'écrire, avec une très faible erreur,

$$\lambda = \frac{a}{v_{liquide}} + RT.$$

Nernst l'a contrôlée pour cinq substances (**) et a trouvé que, dans tous les cas, les valeurs calculées sont sensiblement inférieures aux valeurs observées.

Le tableau suivant donne les valeurs de λ calculées d'après l'équation citée pour trente-cinq substances ainsi que les résultats fournis par l'expérience. *Sub m* se trouve le poids moléculaire, *sub l* les chaleurs de vaporisation, empruntées pour la plupart aux tables de Landolt et

(*) Bakker, *Zeitschr. phys. Chem.*, 18, 519, 1895.
(**) W. Nernst, *Theor. Chem.*, 11, 236, 1898.

	m	l en calories.	T — 273°	b en c.c.	v en c.c.
Mercure	200,3	620,0	36,0	14,2	15,72
i — Pentane	72,1	»	28,0	87,3	117,9
n — Hexane	86,1	»	69,0	104,1	139,8
n — Heptane	100,1	»	98,4	119,4	162,5
n — Octane.	114,2	70,84	125,8	135,0	186,9
Décane	142,2	60,06	159,6	»	231,3
Éther éthylique	74,1	84,5	34,8	79,3	106,4
Chlorure d'éthyle.	64,5	89,3	12,0	»	71,2
Chloroforme	119,4	58,5	60,9	»	84,5
Tétrachlorure de carbone . .	153,8	46,35	76,2	78,1	103,7
Tétrachlorure de zinc . . .	260,3	30,53	112,5	97,2	131,1
Sulfure de carbone	76,1	86,67	46,2	»	62,1
Amine diéthylique	73,1	91,0	58,0	»	109,4
Benzol	78,04	93,45	80,25	72,1	96,2
Fluorbenzol.	96,06	»	85,1	76,7	101,9
Chlorbenzol	112,45	»	132,0	86,3	114,3
Toluol.	92,1	83,55	110,8	»	118,3
m — Xylol	106,1	78,25	139,9	»	140,0
Éthylbenzol.	106,1	76,40	134,7	»	139,3
Propylbenzol	120,1	71,75	157,2	»	162,2
Cymol.	134,2	66,3	175,0	»	184,9
Formiate de méthyle . . .	60,0	116,1	32,9	47,6	62,7
Formiate d'éthyle.	74,05	99,3	54,0	»	84,7
Acétate d'éthyle	88,1	86,7	75,9	78,7	106,0
Propionate de méthyle . . .	88,1	84,2	80,0	76,4	104,6
Propionate d'éthyle	102,1	77,1	98,7	»	128,1
Isobutyrate de méthyle. . .	102,1	75,5	92,5	»	126,7
Ammoniaque	17,0	329,0	— 38,5	»	29,2
Oxygène (7 p. c. d'azote) . .	32,0	50,8	— 18,3	»	28,2
Azote	28,1	»	— 194,4	»	33,2
Acide sulfureux	64,1	95,0	10,0	»	43,9
Alcool méthylique	32,0	267,48	64,5	32,8	42,8
Alcool éthylique	46,05	205,1	78,1	»	62,3
Acide acétique.	60,0	89,8	119,2	48,0	63,8
Eau	18,0	536,5	100,0	15,5	18,9

a_k en ltratm.	a_T en ltratm.	$\frac{a_k}{a_T}$	λ observé.	λ calculé I	λ calculé II	$\frac{\lambda_{obs.}}{\lambda_I}$	$\frac{\lambda_{obs.}}{\lambda_{II}}$
»	8,68	»	12400 ou 350°	»	14660	»	0,84
18,20	11,22	1,62	6000	4340	2910	1,38	2,06
24,58	15,37	1,60	»	»	3340	»	»
30,85	18,69	1,60	»	»	3530	»	»
36,58	22,17	1,65	8090	5540	3680	1,46	2,19
48,59	»	»	8540	5955	»	1,43	»
17,44	10,56	1,65	6200	4590	3020	1,37	2,07
11,22	»	»	6160	4390	»	1,40	»
14,71	»	»	6985	4880	»	1,43	»
19,20	12,04	1,60	7130	5185	3510	1,37	2,03
26,94	16,05	1,68	7950	5750	3740	1,38	2,12
11,20	»	»	6600	5010	»	(1,32)	»
17,0	»	»	6650	4430	»	1,50	»
18,36	11,13	1,65	7290	5050	3510	1,44	2,08
19,95	12,11	1,65	7600	5500	3600	1,38	2,11
25,54	15,51	1,65	8100	»	4100	»	1,98
24,08	»	»	7690	5700	»	1,35	»
30,39	»	»	8300	6090	»	1,36	»
28,63	»	»	8110	5795	»	1,40	»
35,89	»	»	8620	6220	»	1,39	»
42,20	»	»	8900	6430	»	1,38	»
11,38	6,54	1,74	6970	5010	3140	1,39	2,22
15,68	»	»	7350	5140	»	1,43	»
20,47	11,79	1,70	7640	5380	3390	1,42	2,22
20,24	11,24	1,80	7420	5400	3300	1,37	2,25
25,55	»	»	7870	5580	»	1,41	»
24,52	»	»	7710	5420	»	1,42	»
4,04	»	»	5000	3800	»	1,47	»
1,33	»	»	1620	1320	»	(1,23)	»
1,35	»	»	1620	1140	»	1,42	»
6,61	»	»	6090	4175	»	1,46	»
9,53	5,08	1,88	8370	6070	3550	1,41	2,41
15,22	»	»	9440	6620	»	1,43	»
17,60	8,29	1,90	7470	5390	3930	1,39	1,90
5,77	3,29	1,70	9660	8190	4980	(1,18)	1,94
				Moyennes.		1,407	2,12

Bœrnstein (*). Les températures d'ébullition, T — 273, et les volumes moléculaires correspondants v sont extraits du traité d'Ostwald (**) et corrigés pour le poids moléculaire m. a_k représente la constante de van der Waals en litratm. (une litratm. = 24,25 calories) pour le point critique, calculée par Guye (***) d'après l'équation de van der Waals

$$a = \frac{27}{64}\frac{RT_k^2}{P_k}.$$

a_T correspond à la température d'ébullition normale et est calculé en partant de l'équation

$$\frac{a}{v^2}(v - b) = RT,$$

dans laquelle b_T est remplacé par sa valeur. $\lambda_{obs.}$ est la chaleur de vaporisation moléculaire. On trouvera pour $\lambda_{cal.}$ deux valeurs, tirées de

$$\lambda = \frac{a}{v} + RT,$$

I a été calculé en faisant $a = a_k$; II, en faisant $a = a_T$.

(*) Pour l'ammoniaque, voir E.-C. Franklin et C.-A. Kraus, *Beibl.*, 23, 217, 1899; pour l'acide acétique, l'octane et le décane, Longuinine, *Zeitschr. phys. Chem.*, 37, 50, 505, 1901; pour l'oxygène contenant 7 % d'azote, Behn, *Drudes Ann.*, 1, 272, 1900. Les chaleurs de vaporisation du fluorbenzol et de l'*i*-pentane sont calculées par la formule bien connue de Clausius; celle de l'azote, d'après la règle de Trouton, dans laquelle la constante est prise égale à 20,6.

(**) Les valeurs indiquées pour l'oxygène et l'azote ont été obtenues par Ladenburg et Dewar. Voir *Zeitschr. phys Chem*, 32, 655, 1901.

(***) Ph.-A. Guye, *Arch. sc. phys. et nat.*, Genève, 9, 22, 1900. J'ai calculé les valeurs a_k du sulfure de carbone et du chloroforme par la même formule.

Les valeurs contenues dans la colonne $\frac{\lambda_{obs.}}{\lambda_{cal.}}$ nous apprennent que *la chaleur de vaporisation observée n'est pas égale, mais bien proportionnelle à celle fournie par la théorie de van der Waals.* Le facteur de proportionnalité est en moyenne 1,417 ($\sqrt{2} = 1,414$) ou 2,12, suivant que l'on a pris a_t ou a_T.

L'équation de Bakker ne fournit un résultat approché que pour le mercure monoatomique, dont le b varie à peine avec la température. Parmi les valeurs de $\frac{\lambda_{obs.}}{\lambda_{cal.\,I}}$, les plus grands écarts sont donnés par l'eau, le sulfure de carbone et l'oxygène. Ces valeurs ont été omises en prenant la moyenne. Mais pour les autres substances, l'exactitude est très satisfaisante, car les écarts comportent au plus ± 5 %, même pour des substances associées comme les alcools. En ce qui concerne le rapport $\frac{\lambda_{obs.}}{\lambda_{cal.\,II}}$. les substances non associées s'écartent assez des autres,

La grande différence entre les valeurs observées et calculées s'explique dans l'hypothèse présente.

La formule de Bakker ne tient pas compte du travail à effectuer pour transformer les molécules liquidogéniques en molécules gazogéniques. Le terme à lui ajouter n'est pas encore connu, mais, en tout cas, il doit être proportionnel à $\frac{a}{v}$.

On ne peut pas non plus poser $\lambda_{obs.} - \lambda_{cal.\,II}$ égal à la chaleur de transformation d'un grammolécule d'éléments liquidogéniques en éléments gazogéniques, car il faut remarquer que :

1° A la température d'ébullition, il y a déjà environ 9 % de molécules gazogéniques dans la phase liquide ;

2° Le travail de vaporisation qui suit la gazogénisation de la molécule n'est pas $\frac{a_T}{v_{liquide}} + RT$, mais bien $\frac{a_T}{v_{gaz}} + RT$. Admettons que le volume d'une molécule gazogénique

soit double de celui d'une molécule liquidogénique, ce travail sera, en faisant intervenir le pourcentage indiqué au 1° :

$$= \frac{a_T}{2\,\frac{100-9}{100}\,v} + RT = \frac{a_T}{1.82v} + RT$$

si v représente le volume moléculaire du liquide.

D'après le tableau (pp. 336-337), on a pour l'éther éthylique

$$\frac{a_T}{v} + RT = 3020 \text{ calories},$$

d'où

$$\frac{a_T}{1.82v} + RT = 1930 \text{ calories},$$

d'où le travail qui correspond à la gazogénisation de

$$\frac{100-9}{100} = \frac{91}{100}$$

grammolécules

$$= \lambda_{\text{observation}} - 1930 = 6260 - 1930 = 4330 \text{ calories}.$$

La gazogénisation d'un grammolécule d'éléments liquidogéniques purs exige donc

$$\frac{100}{91} \times 4330 = 4760 \text{ calories}.$$

J'ai noté plus loin (p. 342) les chaleurs de gazogénisation d'un certain nombre de substances.

La chaleur de vaporisation devient-elle nulle à la température critique? Les expériences de Mathias semblent l'indiquer, tandis que Villard trouve un résultat différent. La formule bien connue de Clausius,

$$\lambda = T\frac{dp}{dT}(v_{\text{gaz}} - v_{\text{liquide}}),$$

donnerait $\lambda = 0$, si v_{gaz} et $v_{liquide}$ devenaient égaux.

D'après l'hypothèse présente, on aurait

$$\lambda_t = 0{,}41\, T_k \frac{dp}{dT} v_k.$$

Les courbes représentant les variations de la chaleur de vaporisation avec la température et la règle de Trouton paraissent plaider plutôt pour cette opinion que pour celle qui fait $\lambda = 0$ à la température critique; pourtant la question ne peut être actuellement considérée comme résolue.

Remarquons encore que la formule de Bakker est applicable dans le cas du mercure monoatomique. Il semble qu'ici la gazogénisation ne se produise pas.

Chaleur de gazogénisation.

A chaque température correspond un pourcentage déterminé de molécules gazogéniques dans la phase liquidogénique, exprimé par la constante d'équilibre k. Nous avons vu que $y = \frac{b_t}{b_0} - 1$. On aura $k = \frac{y}{100 - y}$.

Les variations de la constante d'équilibre avec la température nous permettent de calculer la quantité de chaleur absorbée par la gazogénisation d'un grammolécule liquidogénique au moyen de la formule de van 't Hoff (*). La table suivante contient ces résultats pour diverses

---

(*) $q = -RT \frac{d\ln k}{dT}$ qui, intégrée (NERNST, *Theor. Chem.*, II, 597, 1898), donne l'équation

$$q = -\frac{4{,}584(\log k_2 - \log k_1)T_1T_2}{T_2 - T_1} \text{ calories.}$$

substances. Les intervalles $T_2—T_1$ ont été choisis de 30° à 80° à partir de la température critique.

A part ces valeurs et leurs moyennes, la table contient encore les chaleurs de gazogénisation calculées par la formule de Bakker.

	Moyennes : d'après la constante.			d'après Bakker.	
i-Pentane.	3300	3700		3500	4500
Éther éthylique.	4200	4200		4200	4800
Tétrachl. de carb. . . .	4900			4900	5400
Benzol.	4400	5400		4900	5550
Formiate de méthyle . .	4700	5800		5250	5500
Tétrachl. d'étain	5100	5900		5500	6100
Fluorbenzol	4700	6800		5750	5800
Propion. de méthyle. . .	5500	6600	5500	5900	5800
Chlorbenzol	6000			6000	6000
Acétate d'éthyle.	6000	7000	5800	6300	6000
n-Octane.	6300	8600	7400	7400	6300
Alcool méthylique. . . .	7000			7000	6900
Acide acétique	5300	6700		6000	5450
Eau	—			—	7200

On le voit, la concordance des résultats n'est pas parfaite; mais il fallait s'y attendre, et il est au moins intéressant de constater que la marche générale des résultats obtenus par ces deux méthodes si essentiellement différentes, est la même. Cette comparaison peut être considérée comme une preuve indirecte importante en faveur de l'hypothèse présentée au cours de ce travail.

La théorie des solutions.

D'après les vues qui précèdent, une molécule liquide ne peut se transformer en vapeur qu'après avoir passé par l'état gazogénique (*). La tension de vapeur d'un

(*) Si cette théorie se vérifie, je proposerai d'appeler *gazones* et *liquidones* ces deux sortes de molécules.

liquide homogène est donc tout d'abord proportionnelle au nombre des molécules gazogénisables qu'il contient.

La dissolution d'un corps solide dans un liquide produit une diminution de la tension de vapeur, qui doit correspondre à une diminution du nombre des molécules vaporisables.

Il semble donc que la solution provoque une liaison entre les molécules du corps dissous et les éléments gazogéniques contenus dans le dissolvant, qui sembleraient redevenir liquidogéniques et provoqueraient la contraction du liquide. En tout cas, la vaporisation est entravée et le point d'ébullition s'élève. Une autre probabilité est indiquée par le fait (*) que la solution d'un grammolécule d'un corps non conducteur dans l'eau provoque une contraction constante.

Ces constatations conduisent directement à la loi de Raoult et à la théorie de la pression osmotique.

Soit p_0 la tension de vapeur d'un dissolvant, p_i celle d'une solution, N le nombre de molécules gazogénisables du dissolvant, n le nombre de molécules dissoutes. Si l'on admet, d'accord avec les lois de la contraction et la théorie cinétique, que 1 molécule du corps dissous s'unisse à 1 molécule gazogénique du dissolvant, on trouvera que les tensions de vapeur sont en rapport avec les nombres de molécules gazogéniques prêtes à être vaporisées, c'est-à-dire que

$$\frac{p_i}{p_0} = \frac{N - n}{N} \quad \text{ou} \quad \frac{p_0 - p_i}{p_0} = \frac{n}{N}.$$

(*) J. Traube, *Raum der Atome;* F.-W. Ahrens, *Samml. Chem. Vortr.*, 4, p. 47, 1899, et *Wied. Ann.*, 4, 62, 490, 1897.

Telle est la première loi de Raoult.

Comme, d'autre part, le pourcentage des molécules gazogéniques est environ constant pour tous les liquides à la température d'ébullition, on retrouve la seconde loi de Raoult, d'après laquelle la diminution relative de la tension de vapeur provoquée par le même nombre de grammolécules de diverses substances dans 100 grammolécules de dissolvant, est à peu près constante.

Les électrolytes présentent un champ d'étude très intéressant. La contraction provoquée par 1 grammolécule de NaCl, SO^4Na^2, etc., en solution aqueuse est, d'après mes travaux antérieurs, souvent deux, parfois trois fois plus grande que celle due à 1 grammolécule de sucre, d'alcool, etc. Traduit dans le langage de la présente hypothèse, ce fait signifie que 1 molécule de NaCl en solution étendue s'associe à 2 molécules gazogéniques et en entrave la vaporisation. La diversité électrochimique des éléments constitutifs explique suffisamment ce fait. Peu importe que nous admettions, pour établir les lois osmotiques, que le chlore et le sodium restent unis, ou que, avec plus de probabilité, nous pensions, comme Clausius, qu'il se produise des associations et dissociations continuelles. En tout cas, sans nier aucunement les succès de la théorie de la dissociation électrolytique, nous pourrons faire abstraction de l'hypothèse d'Arrhénius, d'après laquelle les solutions diluées ne peuvent contenir que des particules dissociées qui, en vertu de leurs charges électriques considérables, ne peuvent agir qu'électriquement l'une sur l'autre, mais sans réagir chimiquement.

Cette opposition des actions chimique et électrique est

absolument inadmissible à une époque où leur analogie devient de plus en plus évidente, et je suis heureux que l'hypothèse présente me fournisse l'occasion de revenir sur ce point.

Une étude plus complète du rôle de l'électricité dans les solutions est réservée pour plus tard.

Considérations finales.

L'hypothèse présente, si elle se confirme, trouvera son application dans maintes questions relatives à la théorie des gaz et des liquides.

On sera amené à discuter divers cas où l'on conclut à une complexité de la molécule en se basant sur la densité de vapeur ou sur des méthodes osmotiques. N'y aurait-il pas lieu d'admettre la présence de deux molécules de volumes différents?

Comme exemple, citons la vapeur de soufre.

D'après les recherches de Biltz (*), sa densité diminue tant qu'on se trouve à des températures inférieures à 800° et correspond alors à S^2. La conclusion de Biltz, d'après laquelle la vapeur de soufre a pour formule S^2 et qui suppose que les densités plus grandes ne se présentent que lorsque la matière n'est pas entièrement passée à l'état de vapeur, est justement combattue par Ramsay (**) comme insuffisamment établie. Pourtant, j'ai montré (***) que la formule de Trouton ne paraît pas compa-

(*) H. Biltz, *Zeitschr. phys. Chem.*, 2, 940, 1888.
(**) W. Ramsay, *ibid.*, 67, 1889.
(***) J. Traube, *Ber. chem. Ges.*, 31, 1564, 1898.

tible avec l'existence de molécules plus grandes que S^2, et les observations de Bodenstein (*) sur la production du SH^2 méritent quelque attention.

En plus, les phénomènes de la solubilité, en particulier des gaz, devront être examinés dans l'hypothèse ci dessus. Maintes observations (la loi de Henry, etc.) semblent indiquer que les molécules peuvent se dissoudre sous les formes gazogénique et liquidogénique.

Les chapitres de la tension superficielle et de la chaleur spécifique devront également être examinés. Le fait que la chaleur spécifique de la vapeur est non égale, mais notablement inférieure à celle du liquide à la température d'ébullition, n'est guère explicable dans les hypothèses actuelles (**), mais se comprend parfaitement dans l'hypothèse nouvelle.

Enfin, il semble exister une relation entre certaines observations faites au voisinage de la température critique de solution, telles celles de Rothmund (***), qui a remarqué une opalescence caractéristique, et notre hypothèse. On trouverait à expliquer ces phénomènes en admettant qu'il existe deux sortes de molécules de ces substances, dont les solubilités dans le second liquide soient différentes.

Berlin, Technische Hochschule.
Février 1902.

(*) M. Bodenstein, *Zeitschr. phys. Chem.*, 29, 326, 1900.

(**) W. Nernst, *Theor. Chem.*, 11, 62, 1898, et G.-N. Lewis, *Zeitschr. phys. Chem*, 32, 379, 385, 387, 1900.

(***) V. Rothmund, *Zeitschr. phys. Chem.*, 26, 433, 1898, et I. Friedlaender, *ibid.*

Note sur la pureté physique des liquides; par le Dr F.-V. Dwelshauvers-Dery, répétiteur à l'Université de Liége.

D'après Traube (1), les liquides sont composés d'un mélange, en proportions déterminées par la température, d'éléments liquidogéniques et d'éléments gazogéniques.

Les uns diffèrent des autres par le volume moléculaire b, et l'on aurait entre ceux-ci le rapport $\frac{b_{gaz}}{b_{liquide}} \geqq 2$.

Les molécules gazogéniques se transformant peu à peu en molécules liquidogéniques quand la température décroît, il faudrait descendre jusqu'au zéro absolu pour obtenir une substance composée exclusivement d'éléments liquidogéniques, c'est-à-dire *un liquide physiquement pur.*

Mais, en admettant même que l'on puisse créer une température absolue de 0°, aurait-on par là réalisé un liquide physiquement pur? La congélation ne se serait-elle pas produite bien avant l'obtention de cette substance limite?

Il semble, en effet, que la pureté physique ne puisse être réalisée en ce qui concerne les liquides. Les gaz seuls seraient constitués d'éléments (gazogéniques) tous

---

(1) J. Traube, *Théorie des phénomènes critiques et contribution à l'étude des solutions.* (Note présentée à l'Académie avec celle-ci.) Voy. pp. 319 et suiv.

semblables, à condition d'être pris au-dessus du *point de parfaite gazéification*, dont la détermination expérimentale rigoureuse n'est pas faite.

Ce que le vulgaire désigne sous le nom de *liquide* doit représenter pour le physicien un complexe de composition indécise, contenant, dans le cas de pureté chimique, trois sortes d'éléments au moins :

1° Des molécules liquidogéniques en grande majorité ;

2° Des molécules gazogéniques en quantité beaucoup moindre, mais notable cependant. L'éther éthylique à 0° serait, par exemple, une solution de 8 °/₀ de molécules gazogéniques dans les éléments liquidogéniques (1). Le pourcentage dépend de la température ;

3° Du gaz et en particulier de l'air en dissolution. La quantité de gaz peut varier dans de larges limites ; elle diminue en tout cas quand la température s'élève.

Il reste à étudier si, dans des conditions spéciales, on ne peut pas simplifier cette composition.

Donny (2) est arrivé à priver d'air, par l'ébullition lente dans le vide, de l'eau qui, après cette opération, jouissait de propriétés spéciales.

Elle pouvait, par exemple, être portée à une température de 135° sans entrer en ébullition, mais, à un moment

---

(1) J. Traube, *loc. cit.*

(2) Donny, *Sur la cohésion des liquides*, t. XVII des Mém. de l'Acad. roy. de Belgique, 1845, p. 15.

donné, elle subissait dans la masse une transformation brusque et faisait explosion. Le mécanisme ordinaire de l'ébullition, qui est un phénomène de surface, était donc complètement changé par suite de l'élimination des gaz dissous.

Reste à savoir si la substance obtenue contenait encore des éléments gazogéniques, ou bien si ceux-ci n'avaient pas été eux-mêmes éliminés, au moins en grande partie.

Rien ne semble s'opposer à cette dernière hypothèse. Traube remarque lui-même que les éléments gazogéniques, moins denses que les éléments liquidogéniques, ont une tendance à abandonner le liquide pour entrer dans la vapeur. Sans doute ils se reforment au détriment des éléments liquidogéniques pour rétablir le pourcentage déterminé par la température, mais ce phénomène est très lent.

Le procédé de Donny, malheureusement trop oublié, fournit donc, selon toutes probabilités, un liquide doué de la pureté physique la plus grande que nous puissions actuellement atteindre, tandis que les liquides sur lesquels nous expérimentons couramment sont des complexes variables et nullement définis, dont la composition nous est encore inconnue.

Institut de physique de l'Université de Liége.
Visé, le 31 mars 1902.

OUVRAGES PRÉSENTÉS.

Vierendeel (*A.*). Le système Vierendeel aux États-Unis : Le viaduc de Kinzua. Bruxelles, 1902; in-8° (7 p. et 2 pl.).

Micheels (*Henri*). Étude d'architectonique végétale. Généralités sur les matériaux et les principes de construction. Bruxelles, 1902; extr. in-8° (26 p.).

Zunz (*E.*). Contribution à l'étude de la digestion peptique et gastrique des substances albuminoïdes. Bruxelles, 1902; in-8° (188 p.).

Meunier (*Fernand*). Description de quelques diptères de l'ambre. Bruxelles, 1902; extr. in-8° (9 p. et 1 pl.).

Revue de l'Université de Bruxelles, 7e année, 1901-1902, nos 1 à 9.

LIÉGE. *Archives de biologie*, publiées par Édouard Van Beneden et Ch. Van Bambeke, tome XVII, 1900.

ALLEMAGNE.

Virchow (*Rudolf*). Zur Erinnerung. Blätter des Dankes für meine Freunde. Berlin, 1902; extr. in-8° (15 p.).

— Bericht über die Feier von Rudolf Virchow's achtzigstem Geburtstag am 13. Oktober 1901. Berlin, 1902; extr. in-8° (40 p.).

Hellmann (*G.*). Regenkarte der Provinz Sachsen und der Thüringischen Staaten. Berlin, 1902; in-8° (31 p., carte).

KÖNIGSBERG. *Physikalisch-ökonomische Gesellschaft*. Schriften, 42. Jahrgang, 1901. In-4°.

BERLIN. *Naturforschende Gesellschaft*. Sitzungsberichte, 1901.

HAMBOURG. *Naturwissenschaftlicher Verein*. Verhandlungen, 1901.

FRIBOURG. *Naturforschende Gesellschaft*. Berichte, Band XII. 1902.

AMÉRIQUE.

Pickering (*Edw.-C.*). Variable stars of long period. Cambridge, 1901 ; extr. in-8° (4 p.).

MONT-HAMILTON. *Lick Observatory*. Publications, volume V, 1901. In-4°.

IOWA. *Geological Survey*. Annual Report, 1900.

ROCHESTER. *Geological Society*. Bulletin, volume XII, 1901.

INDIANAPOLIS. *Academy of Science*. Proceedings, 1900.

WASHINGTON. *U. S. National Museum*. Proceedings, volume XXII, 1900. — Bulletin, n° 50, 1901.

— *Smithsonian Institution*. Miscellaneous collections, volumes XLII and XLIII, 1901. — Annual Report, 1900.

—

FRANCE.

Lapparent (*A. de*). Atomes et molécules. Louvain, 1902; extr. in-8° (39 p.).

Hamy (*E.-T.*). Analecta historico-naturalia. Notes sur diverses questions historiques et naturelles, présentées à l'assemblée des naturalistes du Muséum, 1re et 2e séries. Paris, 1895-1901; 2 vol. in-8°.

— Decades americanae. Mémoires d'archéologie et d'ethnographie américaines, I-IV. Paris, 1898; 2 vol. in-8°.

— Le joyau du vent. Paris, 1902; in-4° (10 p.).

— Roches gravées de la Guadeloupe, 1902; in-4° (16 p.).

Macé de Lépinay (*J.*). Franges d'interférence et leurs applications métrologiques. Paris, 1902; pet. in-8° (101 p.).

Barbarin (*P.*). La géométrie non euclidienne. Paris, 1902; petit in-8° (79 p.).

Néculcéa (*Eugène*). Le phénomène de Kerr et les phénomènes électro-optiques. Paris, 1902, petit in-8° (91 p.).

Andoyer (*H.*). Théorie de la lune. Paris, 1902; pet. in-8° (86 p.).

Lemoine (*E.*). Géométrographie ou art des constructions géométriques. Paris, 1902; pet. in-8° (87 p.).

Constantin (*M.-J.*). L'hérédité acquise, ses conséquences horticoles, agricoles et médicales. Paris, 1901; pet. in-8° (86 p.).

Raoult (*F.-M.*). Cryoscopie. Paris, 1901; pet. in-8° (XIII-106 p.).

GRANDE-BRETAGNE.

Weiss (*F.-E.*). On Xenophyton radiculosum (Hick), and on a stigmarian rootlet probably related to Lepidophloios fuliginosus (Williamson). Manchester, 1902; in-8° (19 p. et 3 pl.).

Marriott (*William*). Hints to meteorological observers. Instructions for taking observations, and tables for their reduction, together with a glossary of meteorological terms, fifth edition. Londres, 1902; in-8° (60 p.).

LONDRES. *Anthropological Institute*. Journal, vol. XXXI, 1901.

PAYS-BAS.

AMSTERDAM. *Eclipse Committee : Julius* (*W.-H.*), *Wilterdink* (*J.-H.*) et *Nijland* (*A.*). Preliminary report of the dutch expedition to Karang Sago (Sumatra) for the observation of the total solar eclipse of may 1902. 1902; in-8° (22 p.).

Van Bemmelen (*Dr W.*). Magnetic observations. 1902; in-8° (20 p.).

Pekelharing (*C.-A.*). Onderzoekingen in het physiologisch laboratorium, III, 2. 1902. Utrecht.

ACADÉMIE ROYALE DE BELGIQUE

BULLETIN

DE LA

CLASSE DES SCIENCES

1902. — N° 6.

Séance du 7 juin 1902.

M. Éd. Van Beneden, directeur, président de l'Académie.

M. le chevalier Edm. Marchal, secrétaire perpétuel.

Sont présents : MM. G. Dewalque, C. Malaise, F. Folie, Jos. De Tilly, Ch. Van Bambeke, G. Van der Mensbrugghe, W. Spring, Louis Henry, M. Mourlon, P. De Heen, C. Le Paige, F. Terby, J. Deruyts, Léon Fredericq, J. Neuberg, A. Lancaster, L. Errera, Julien Fraipont, *membres;* Maurice Delacre, Pol. Francotte, Paul Pelseneer, A. Gravis et Émile Laurent, *correspondants.*

M. Fr. Crépin écrit que son état de santé ne lui permet pas encore d'assister à la séance.

M. le Directeur adresse les félicitations de la Classe à M. Laurent au sujet de son élection de correspondant de l'Académie des sciences de l'Institut de France. (*Applaudissements.*)

CORRESPONDANCE.

La Société des sciences naturelles de Saint-Gall (Suisse) annonce la mort de son président, le Prof^r Dr B. Wartmann.

Les condoléances de la Classe seront exprimées à cette institution.

— M. le Dr Florentino Ameghino annonce sa nomination de directeur du Musée national de Buenos-Ayres, en remplacement de feu le professeur Charles Berg.

Il annonce en même temps que par un second décret du Gouvernement de la République Argentine, le Musée, confié à ses soins, a reçu une nouvelle organisation comprenant six sections ayant chacune un chef spécialiste, lesquelles s'occuperont de la géologie et de la minéralogie, de la paléontologie, de la botanique, de la zoologie, de l'anthropologie et de la biologie.

Il espère ainsi, ajoute-t-il, élargir le champ des recherches scientifiques dont ce Musée s'occupe et rendre plus fréquente la publication des *Anales del Museo,* dont le volume VII paraîtra bientôt.

— Le Comité d'organisation du Congrès international d'hydrologie, de climatologie et de géologie annonce, par voie du Gouvernement, l'ouverture de sa sixième session à Grenoble, le 28 septembre prochain.

MM. Dewalque et Lancaster y représenteront officiellement la Classe des sciences.

— Hommages d'ouvrages :

La Commission de la *Belgica* adresse les onze premiers fascicules de ses Mémoires sur l'Expédition antarctique belge. Les titres de ces travaux figureront au *Bulletin*.

— La Société royale de Londres offre le volume XII (Supplementary Volume) du catalogue des *Scientific Papers* (1800-1883).

En outre, il est fait hommage à l'Académie des ouvrages suivants :

1° *Sur la fabrication et le prix actuels des composés éthyléniques;* par Louis Henry;

2° Mycélium de « *Lepiota Meleagris* » (Sow.) Sacc.; par Ch. Van Bambeke;

3° *Notes sur les fouilles du charbonnage de Bernissart. Découverte, solidification et montage des Iguanodons;* par L.-F. De Pauw;

4° *Histoire des mathématiques;* par H. Bosmans, S. J.;

5° *Handelingen van het Vlaamsch natuur- en geneeskundig Congres gehouden te Brugge in 1901;*

6° *Bulletin du Club alpin belge,* n° 27, 1902.

7° *Traité d'Arithmétique élémentaire,* 5e édition; par l'abbé Gelin (présenté par M. Mansion, avec une note qui figure ci-après).

— Remerciements.

— Travaux manuscrits renvoyés à l'examen :

1° *Contribution à l'étude des parasites des bouchons des vins en cave;* par Charles Pottier, pharmacien à Fontaine-l'Évêque. — Commissaires : MM. Plateau et Pelseneer;

2° *Sur un front-view catadioptrique, destiné principale-*

ment à l'observation des astres situés au zénith; par Achille Brachet. — Commissaire : M. De Heen;

3° *De la fibrinolyse dans les solutions salines;* par Hector Rulot, auxiliaire du service de santé de l'armée belge;

4° *Sur la tension des gaz du sang veineux;* par le Dr A. Falloise;

5° *Des modifications subies par la soude injectée dans le torrent circulatoire (production de l'apnée)*; par Ant. Hougardy, étudiant en médecine.

Les travaux de MM. Rulot, Falloise et Hougardy sont renvoyés à l'examen de MM. Masius et Fredericq.

— M. F.-L.-O. Wadsworth, directeur de l'Alleghany Observatory, Alleghany Pensylvania (États-Unis d'Amérique), envoie les trois premiers numéros des *Micellaneous scientific Papers* de cet établissement, en vue d'échanger cette publication avec celles de la Classe. — Renvoi à la Commission administrative.

— M. le Secrétaire perpétuel dépose sur le bureau l'extrait d'inscription au grand-livre de la dette publique, rente 3 %, 2e série, n° 91135, de la Fondation François Deruyts.

La Classe adopte le règlement suivant dont la première période sera close le 30 avril 1906 :

PRIX FRANÇOIS DERUYTS.

(Première période : 1902-1906.)

Article premier. — Il est institué, sous le nom de *Prix François Deruyts*, un prix de *1,200 francs* (sauf réduction motivée par l'abaissement du taux de la rente), à décerner tous les quatre ans au savant, ou au groupe de savants qui aura fait faire quelque progrès à la *Géométrie supérieure synthétique ou analytique.*

Art. 2. — Sont seuls admis au concours les travaux imprimés ou manuscrits d'auteurs belges ou naturalisés, sauf l'exception prévue à l'article 7.

Art. 3. — Les travaux imprimés doivent avoir été publiés pendant la période du concours ou pendant la période précédente. Pour le premier concours, les travaux imprimés doivent avoir été publiés après le 1er janvier 1902.

Art. 4. — Le prix ne pourra pas être partagé, hors le cas où il serait décerné pour un travail fait en collaboration.

Art. 5. — L'auteur d'un travail manuscrit présenté pour le concours peut se faire connaître; sinon, il doit inscrire son nom et son domicile dans un pli cacheté portant extérieurement une devise reproduite sur le manuscrit.

Art. 6. — Le prix attribué à un ouvrage manuscrit ne sera délivré que contre présentation d'un exemplaire imprimé du travail.

Art. 7. — Si le prix n'est pas décerné dans les conditions ci-dessus indiquées, la Classe des sciences de l'Académie pourra en employer le montant, suivant qu'elle le jugera convenable, soit à augmenter le capital de fondation, soit à établir un concours spécial sur une question de géométrie supérieure à proposer, en admettant indistinctement les auteurs belges et étrangers.

Art. 8. — Le résultat du concours sera proclamé dans la séance publique de la Classe des sciences de l'Académie.

Art. 9. — Les périodes quadriennales commencent au 1er mai 1902.

Art. 10. — Les auteurs qui désirent soumettre leurs travaux au concours, doivent les adresser, franc de port, à M. le Secrétaire perpétuel de l'Académie avant la fin de chaque période.

Le jury nommé par l'Académie pourra néanmoins comprendre dans le concours des travaux imprimés qui n'auraient pas été expressément envoyés pour y prendre part.

NOTE BIBLIOGRAPHIQUE.

Le *Traité d'Arithmétique élémentaire* de M. l'abbé Gelin a obtenu, il y a quelques années, l'un des prix De Keyn décernés par l'Académie. Dès sa première édition (1881), cette Arithmétique était la plus rigoureuse et la plus claire qui eût paru en Belgique; depuis la seconde (1885), elle était la plus complète, et, comme manuel pratique, la meilleure qui ait été publiée en français. Dans les éditions suivantes (1888, 1897) et dans celle de 1902, que nous présentons aujourd'hui à l'Académie, l'auteur a introduit une foule d'améliorations de détail, tant au point de vue scientifique qu'au point de vue des applications; par exemple, dans la théorie des nombres premiers et dans l'exposé du système métrique. C'est sans doute, à l'heure qu'il est, le seul ouvrage de ce genre où l'on puisse trouver les vraies définitions du mètre, du kilogramme, du litre et du stère adoptées par le *Comité international des Poids et Mesures* en 1889, ainsi que des renseignements absolument

précis sur les mesures et les monnaies anciennes ou modernes qu'il est utile de connaître de notre temps. Il n'est peut-être pas sans intérêt de rappeler, à ce propos, que c'est M. Gelin qui a fait remarquer le premier, croyons-nous, que, sous l'ancien régime, la division du pied était décimale dans les deux tiers de la Belgique.

Le *Traité d'Arithmétique* de M. Gelin reste le meilleur au point de vue du fond et de la forme, et le plus complet au point de vue des applications, qui ait été publié dans notre pays.

P. Mansion.

RAPPORTS.

Il est donné lecture des rapports de MM. De Tilly, Le Paige et Mansion, sur une note de M. Ernest Cesàro, associé à Naples : *Sur un problème de propagation de la chaleur*. — Impression au *Bulletin*.

Nouvelles recherches sur la physiologie de la circulation pulmonaire; par M. le Dr Léon Plumier.

Rapport de M. Masius, premier commissaire.

« De nombreux travaux ont paru sur la circulation pulmonaire. Les résultats obtenus sont loin d'être concordants et l'accord n'existe pas sur la plupart des points relatifs à la petite circulation; la cause doit en être attribuée non seulement à la difficulté d'observer directement la circulation cardio-pulmonaire, mais aussi à l'imperfec-

tion des méthodes employées jusqu'ici et aux conditions anormales, défectueuses dans lesquelles les recherches sont faites.

M. Plumier a repris, sur de grands chiens, l'étude des points les plus importants de la petite circulation. Il s'est servi, dans ses recherches, du procédé opératoire décrit par Léon Fredericq, pour l'exploration des organes thoraciques. Ce procédé bien connu des physiologistes, mais qui n'avait pas encore été employé pour l'étude de la circulation pulmonaire, a permis à M. Plumier de faire ses observations sur des animaux à poitrine fermée et sans recourir à la respiration artificielle. Aussi les recherches de l'auteur, réalisées dans ces conditions, doivent inspirer plus de confiance que celles de ses devanciers.

Un grand nombre de facteurs font sentir leurs effets sur la pression pulmonaire pendant la durée d'un mouvement respiratoire. Il faut citer en premier lieu l'influence exercée sur la petite circulation pulmonaire par l'inspiration et par l'expiration. Depuis les expériences de circulation artificielle de Heger, les expériences de Knoll chez le lapin et de Bayet chez le chien, on admet généralement que, pour des raisons exclusivement mécaniques, la pression diminue dans l'artère pulmonaire pendant l'inspiration et augmente pendant l'expiration.

Les recherches de M. Léon Plumier prouvent qu'il en est ainsi chez le chien à respiration fréquente et à rythme cardiaque uniforme; la courbe respiratoire de la pression pulmonaire est très simple, tout comme chez le lapin normal; elle devient très sinueuse, au contraire, chez le chien qui respire lentement et dont le rythme cardiaque est régulier. Ici, tous les effets mécaniques de la respiration sur la petite circulation peuvent se manifester com-

plètement et expliquer les ondulations qui se présentent dans le tracé de l'artère pulmonaire pendant la durée d'un mouvement respiratoire.

Mais un facteur qui masque entièrement l'action mécanique de la respiration et qui modifie notablement la courbe respiratoire de la pression pulmonaire, est la diminution du nombre des pulsations cardiaques, laquelle se produit généralement pendant l'expiration chez le chien normal. Cette influence du centre expiratoire sur le centre modérateur du cœur entraîne, pendant l'expiration, ainsi que l'établit M. Plumier, un fort abaissement de la pression pulmonaire. Celle-ci remonte uniformément pendant l'inspiration, pour atteindre son maximum un peu après le début de l'expiration. C'est ce facteur d'origine nerveuse qui donne la direction à la courbe respiratoire de pression pulmonaire.

L'auteur montre ensuite les effets de la section des pneumogastriques au cou et ceux de l'association entre le centre expiratoire et le centre vaso-constricteur sur la pression dans l'artère pulmonaire : pendant la durée d'un mouvement d'inspiration, la respiration descend; elle s'élève pendant l'expiration.

Après avoir étudié les diverses influences qui causent les variations de pression pulmonaire, M. Plumier compare les courbes respiratoires de la pression sanguine dans les deux circulations artérielles et montre, entre autres, que la respiration a plus d'action sur la petite circulation que sur la circulation générale.

Les expériences entreprises par l'auteur, pour connaître la valeur de la pression pulmonaire sur des chiens à poitrine fermée, respirant normalement et spontanément, donnent des chiffres assez variables, oscillant entre

14 et 26 millimètres de Hg, en moyenne $19^{mm},9$ de Hg.

Ces chiffres diffèrent beaucoup de ceux des auteurs qui se sont occupés de cette question et qui ont évalué la pression pulmonaire sur des chiens à poitrine ouverte et soumis à la respiration artificielle. La pression moyenne admise par M. Plumier ($19^{mm},9$ de Hg) est plus faible que celle qui est adoptée généralement, et le rapport moyen entre la pression pulmonaire et la pression carotidienne fourni par les expériences de l'auteur est aussi différent : il est de $^1/_5$ au lieu de $^1/_3$.

L'auteur cherche à se rendre compte de l'action des nerfs vaso-moteurs des poumons sur la circulation pulmonaire, et il prouve que les effets vaso-constrictifs pulmonaires déterminés par le sympathique d'un côté ne se limitent pas au poumon de ce côté, mais que l'action est bilatérale.

Il passe ensuite à l'étude de l'influence de l'asphyxie sur la circulation pulmonaire. Les expériences nombreuses et variées instituées par lui pour élucider cette question font voir que l'asphyxie hausse la pression dans l'artère pulmonaire en provoquant la constriction des vaisseaux du poumon.

L'évaluation des quantités de sang contenues respectivement dans la petite et la grande circulation a donné à ceux qui se sont occupés de cette question des résultats très variables. M. Plumier a repris les expériences en évitant les causes d'erreur de ses devanciers.

Il résulte de ses expériences que les poumons contiennent plus de sang pendant l'inspiration ($^1/_9$ de la quantité totale du sang du corps) que pendant l'expiration ($^1/_{10\cdot66}$ de la quantité totale). Elles confirment celles de Heger et de Spehl sur le lapin.

La quantité de sang renfermée dans le cœur varie notablement suivant la révolution cardiaque; elle est en moyenne de $^1/_{22\cdot 15}$ de la masse totale du sang du corps, et environ la moitié de la quantité du sang des poumons. La quantité de sang du cœur et des poumons réunie est égale, d'après M. Plumier, au $^1/_{6\cdot 84}$ de la masse totale du sang du corps. Ce chiffre est notablement plus faible que celui trouvé par Jolyet et Tauziac, qui admettent que les poumons et le cœur droit contiennent $^1/_5$ de la masse totale du sang du corps.

L'auteur termine son travail par l'étude de l'influence de l'occlusion et de la désocclusion des veines caves sur la pression pulmonaire, ainsi que de la vitesse de la circulation et du débit du cœur. Il montre que l'occlusion des veines caves amène après quelques secondes une chute de la pression pulmonaire et carotidienne qui se maintient au même niveau jusqu'à la désocclusion des veines; que la compression de la veine cave inférieure modifie plus fortement la pression que la fermeture de la veine cave supérieure, que le débit de la veine cave inférieure est donc beaucoup plus considérable que celui de la veine cave supérieure.

Les données des expérimentateurs sur le débit du cœur diffèrent notablement : elles oscillent du simple au quadruple (entre 45 et 188 grammes).

M. Plumier fournit une contribution importante à cette question en employant un procédé nouveau, très ingénieux, qui lui permet d'établir que chez l'homme le débit du ventricule est de 50 à 100 grammes par pulsation. Ces chiffres s'éloignent très fort des anciens chiffres de Volkman et de Vierordt, qui admettent qu'à chaque pulsation le ventricule gauche lance dans l'aorte environ 188 grammes.

L'exposé que nous venons de faire, quoique incomplet, est néanmoins suffisant pour mettre en évidence l'importance du mémoire de M. Plumier. Il est une monographie intéressante de la physiologie de la circulation pulmonaire; les expériences sont nombreuses, originales, sûrement conduites et elles élucident bien des points qui étaient restés douteux. L'auteur fait preuve d'un grand sens critique et d'un esprit scientifique remarquable.

Nous avons l'honneur de proposer à la Classe l'insertion du travail de M. Plumier, ainsi que des graphiques qui l'accompagnent, dans le recueil des *Mémoires* in-8° de l'Académie. »

Cette proposition, à laquelle se rallie M. Fredericq, second commissaire, est adoptée par la Classe.

—

Recherches sur la sensibilité du poumon; par le docteur Léon Plumier.

Rapport de M. Masius, premier commissaire.

« Le Dr Plumier expose succinctement l'état de nos connaissances sur la sensibilité du poumon; il rappelle les expériences de François Franck et de Bayet, et les conclusions contradictoires auxquelles ils sont arrivés.

En présence de ces résultats, le Dr Plumier reprend cette question. Il opère sur des chiens et emploie le procédé opératoire de Léon Fredericq pour l'étude des organes thoraciques, qui permet d'observer, dans de bonnes conditions physiologiques, les effets produits sur la circulation pulmonaire par l'inhalation de vapeurs

irritantes et d'enregistrer les modifications de pression carotidienne, du rythme respiratoire et du rythme cardiaque; l'auteur constate une chute de pression pulmonaire et carotidienne, un ralentissement de la respiration et du pouls; il établit que ces modifications sont déterminées par l'excitation des terminaisons nerveuses sensibles de la face interne des poumons, et qu'elles ne se produisent pas si les nerfs pneumogastriques sont coupés au cou.

Les expériences de l'auteur mettent en évidence l'existence d'une seconde espèce de fibres sensibles distribuées dans le parenchyme pulmonaire, dont l'excitation se traduit par une élévation de pression dans l'artère pulmonaire et dans la carotide, ainsi que par une exagération des mouvements respiratoires.

Le travail que nous venons d'analyser est une contribution intéressante à l'étude de la sensibilité du poumon. Nous avons l'honneur d'en proposer à la Classe l'insertion, avec les graphiques y annexés, dans le recueil des *Mémoires* in-8°. »

La Classe adopte cette proposition, à laquelle se rallie M. Fredericq, second commissaire.

—

La résistance des centres respiratoire et vaso-moteurs à l'action de l'anémie aiguë; par Jean Derouaux.

Rapport de M. Masius, premier commissaire.

« Dans sa note, M. Derouaux étudie chez le lapin, qu'il maintient en vie en pratiquant la respiration artificielle, les modifications de pression artérielle et le rythme res-

piratoire qui se produisent pendant l'occlusion des artères de la tête; il recherche spécialement la résistance des centres respiratoire et vaso-moteurs à l'action de l'anémie cérébrale.

L'auteur constate que l'occlusion est immédiatement suivie d'une hausse considérable de la pression artérielle; il l'attribue au resserrement des artères, conséquence de l'excitation du centre vaso-moteur général; si l'occlusion est reproduite ou se prolonge, elle occasionne, après un temps plus ou moins long, une diminution de l'excitabilité, puis une paralysie de ce centre qui fait baisser et tomber, six à douze minutes après la fermeture, la pression beaucoup au-dessous de la normale.

La respiration se modifie également d'une facon immédiate après la ligature des artères; les mouvements respiratoires deviennent énergiques, convulsifs, puis rapidement ils diminuent pour cesser complètement.

M. Derouaux a observé une hausse de pression, mais faible, provoquée par un arrêt de la respiration artificielle longtemps après l'occlusion définitive, à un moment où les centres bulbaires étaient paralysés depuis longtemps. Il explique cette élévation de pression par une excitation asphyxique des centres vaso-moteurs constricteurs situés dans la moelle épinière.

Les expériences de l'auteur établissent que les centres vaso-moteurs sont plus résistants à l'action de l'anémie cérébrale que le centre respiratoire, et que celui-ci n'est pas atteint d'emblée dans sa totalité, puisque les parties de ce centre qui président aux mouvements respiratoires du thorax peuvent être paralysées, alors que celles qui ont sous leur dépendance les mouvements du larynx et des narines sont encore excitables.

Enfin, il résulte des recherches de l'auteur que les centres moteurs intracardiaques meurent beaucoup plus tard que les centres bulbaires.

Il a observé que le cœur continue à battre, chez le lapin dont la respiration artificielle est entretenue, six heures après la ligature des artères, lorsque les centres bulbaires sont paralysés déjà depuis cinq heures et demie.

Le travail de M. Derouaux non seulement confirme des données déjà acquises, mais il établit des faits nouveaux qui présentent un grand intérêt. Aussi, j'ai l'honneur d'en proposer à l'Académie l'insertion, avec les graphiques, dans le *Bulletin* de la séance. »

M. Fredericq, second commissaire, adhère à cette proposition qui est adoptée par la Classe.

COMMUNICATIONS ET LECTURES.

Interprétation théorique des différents procédés d'électrisation et sur un nouveau mode d'induction électro-magnétique; par P. De Heen, membre de l'Académie.

Nous avons examiné précédemment dans ses très grandes lignes l'hypothèse qui, d'après nous, est destinée à rendre compte de la nature des phénomènes électriques. Cette hypothèse nous a permis non seulement d'expliquer d'une manière vraisemblable un grand nombre de phénomènes électriques qui semblaient devoir être relégués dans le domaine des faits d'observation pure, mais encore d'en prévoir de nouveaux.

Nous nous occuperons dans le présent travail des modes d'électrisation que nous n'avons fait qu'effleurer dans notre travail intitulé : *L'iodynamisme.*

On peut diviser ces phénomènes en deux grandes classes : 1° l'électrisation produite à la surface des non-conducteurs ou encore à la surface des conducteurs isolés; 2° l'électrisation se propageant au sein de la masse des conducteurs, que l'on a désignée sous le nom de courant.

Chacune de ces électrisations peut elle-même être développée de deux manières différentes : 1° par contact; 2° à distance.

L'électrisation par contact peut encore s'exécuter de deux manières différentes : 1° par influence; 2° par induction.

L'électrisation à distance peut également s'opérer : 1° par influence; 2° par induction.

En réalité, les choses se passent toujours de la même manière; seulement, dans le premier cas, il s'agit de distances intermoléculaires; dans le deuxième cas, il s'agit de distances mesurables.

I. — Électrisation de la surface.

Examinons d'abord l'électrisation développée à la surface des non-conducteurs ou des conducteurs isolés.

a) *Électrisation par contact.* — Volta avait déjà reconnu ce phénomène, que si l'on vient simplement à superposer deux surfaces de natures différentes, il y a électrisation. Dans notre hypothèse, électriser consiste à orienter les électrons superficiels, *à rendre leurs axes parallèles;* dans

ces conditions, leurs actions s'ajoutent au lieu de se détruire réciproquement. La tension est d'autant plus forte que l'angle du sommet du cône qui représente le tourbillon est lui-même plus aigu. Les figures *a*, *b*, *c* représenteront ainsi respectivement les tensions positives, neutres et négatives.

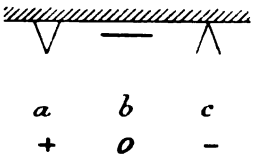


Fig. 1.

Dans le phénomène de l'électrisation, il pourra y avoir non seulement orientation des électrons qui possèdent une tension préexistante, mais il pourra aussi se produire éventuellement une variation de tension des électrons.

Considérons une substance électro-positive dont les électrons superficiels sont représentés par les tourbillons positifs *a* (fig. 2), par exemple une surface de sodium, et

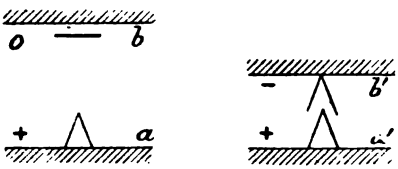


Fig. 2.

supposons que l'on vienne à approcher une surface dont les électrons sont neutres (vraisemblablement le carbone); dans ces conditions, le mouvement de giration se communiquant de *a* à *b* déterminera la forme *b'*, c'est-à-dire une charge négative équivalente. Si l'électron *b* était

déjà positif, mais moins positif que *a* (fig. 3), ce sera ce dernier qui l'emportera, et l'on obtiendra toujours le même résultat, mais une tension plus faible.

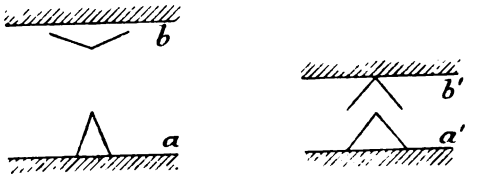


Fig. 3.

Le métal le plus électro-positif sera donc celui qui prendra l'électricité positive. Les métaux se rangent dans l'ordre suivant : Na, Mg, Zn, Pb, Sn, Fe, Cu, Ag, Au, Pt, Graphite. Chacun d'eux devient positif lorsqu'il est mis en contact avec le suivant. C'est là une constatation importante, car nous verrons qu'il en est autrement dans l'électrisation par frottement de surfaces métalliques.

Il est inutile de dire que si la surface vient à condenser un gaz, les propriétés superficielles pourront être modifiées. Si l'on vient à séparer les deux surfaces, l'orientation des électrons, normalement à celle-ci, peut se maintenir, et ces surfaces prendront dès lors respectivement les caractères de l'électricité positive et de l'électricité négative.

La production de l'électricité à l'aide de l'électrophore s'explique par le même mécanisme, mais avec cette différence que les électrons ne possédaient vraisemblablement pas d'une manière persistante une tension aussi marquée. Le frottement de la surface a eu à la fois pour

résultat de déterminer cette tension et ensuite de provoquer l'orientation.

Nous avons donc examiné ici l'électrisation par influence, au contact. Pour ce qui concerne l'électrisation par influence, à distance, nous renverrons le lecteur au précédent travail (*L'iodynamisme*).

Électrisation par frottement. — L'électrisation ou l'orientation des électrons se fera ici mécaniquement, bien que le phénomène dont nous avons parlé précédemment puisse intervenir dans une certaine mesure. Les électrons de la surface A, se déplaçant dans le sens de la flèche, s'orienteront *par exemple* comme l'indique la figure, de manière à développer l'électricité positive en α, α', α'', α''', laquelle, par influence, pourra déterminer l'électricité négative en β, β', β'', β''', ou réciproquement. Lorsque ces deux surfaces se quitteront, les électrons conserveront respectivement leur orientation et par conséquent des électricités de noms contraires.

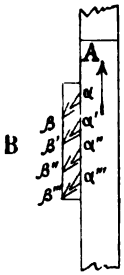


Fig. 4.

A ces deux effets s'en ajoute un troisième : chaque électron de la surface A, orienté positivement en s'écartant de la surface B, détermine sur cette dernière une induction *magnétostatique* négative.

La machine à frottement représente donc une machine à *triple effet*, dans laquelle s'ajoutent l'action d'influence, l'action mécanique et l'action magnétostatique.

Machines à disques tournants.

Machine de Winshurst. — Cette machine est une machine magnétostatique. Son fonctionnement est très simple.

Supposons d'abord, afin de rendre l'explication claire, que le conducteur *c* possède une charge positive, le point *b* étant à la terre par le contact du petit balai. Les éléments du secteur *bc* en s'approchant de *c* prendront une charge positive, et réciproquement renforceront la polarité positive de *c*. En parcourant l'espace *cd*, les éléments du disque en s'écartant tendront à produire le phénomène inverse; mais *bc* étant plus grand que *cd*, c'est le premier effet qui l'emportera.

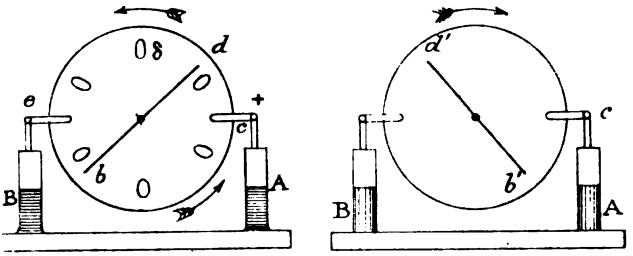


Fig. 5 et 6.

Remarquons maintenant que les points ô s'écartant du secteur *dc* électrisé positivement, s'électriseront négativement, et le conducteur *e* s'électrisera négativement par l'approche des éléments négatifs et du secteur *de*. En *eb*, les choses se passeront comme en *dc*.

Pour ce qui concerne le disque placé derrière le pre-

mier, dont la rotation s'exécute en un sens contraire, ce sera la moitié du disque *d'cb'* qui sera positive, et le raisonnement à faire est le même que pour le disque d'avant.

Il résulte de cette théorie qu'une machine formée d'un seul plateau doit fonctionner. Nous avons constaté qu'il en était ainsi, mais les charges réalisées sont faibles. On peut reconnaître leur présence et leur polarité à l'aide d'un plan d'épreuve et d'un électroscope. Afin de réaliser l'expérience, il suffit de rendre les plateaux solidaires, de manière à les faire tourner ensemble, et de disposer parallèlement les tiges *bd* et *b'd'*.

Nous avons également remarqué que si l'on vient à déterminer une rotation du disque en sens contraire après avoir communiqué une charge au conducteur A, la réciproque a lieu : la machine se décharge.

Le renforcement considérable réalisé à l'aide des deux plateaux est dû à la circonstance suivante : Indiquons en pointillé (fig. 7) ce qui se rapporte au plateau d'arrière et considérons la partie droite de la machine, par exemple. Le secteur *b'od* est positif pour les deux plateaux; dès lors un élément α du plateau antérieur deviendra non seulement positif par cela qu'il s'approche du conducteur positif *c*, mais surtout parce qu'il s'approche du centre de figure de la surface électrisée positivement *b'od;* cette action commence du reste à se faire sentir en α_1, et il en sera de même du disque d'arrière pour un point α' et α'_1. Le même raisonnement est applicable à la partie gauche négative. Il résulte de cette considération que le rendement de la machine sera d'autant meilleur que les plateaux seront plus rapprochés.

L'amorçage de la machine, au lieu de s'exécuter comme nous venons de le dire, est généralement spontané, il résulte du frottement des petits balais placés à l'extrémité des tiges inclinées *bd*, *b'd'*. Mais il est inutile de dire que la polarité se développera au hasard dans un sens ou dans l'autre, suivant que l'un ou l'autre frottement prédomine à l'origine. Si l'on veut obtenir une polarité déterminée, il faut, comme nous l'avons dit, charger légèrement l'une des bouteilles de Leyde A ou B au moment de la mise en marche.

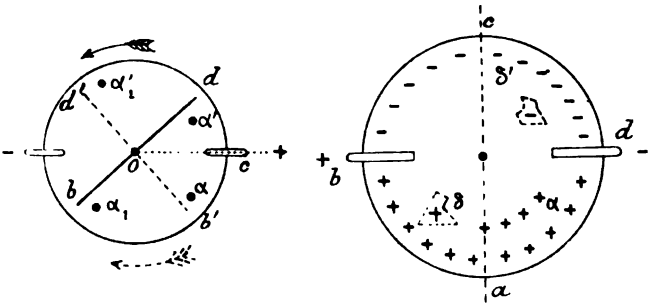


Fig. 7 et 8.

Machine de Holtz. — Le principe de la machine de Holtz est identique au précédent; l'amorçage est intéressant. Un élément α (fig. 8) du plateau mobile, en s'approchant de la pointe du conducteur δ positif, monté sur le plateau fixe, s'électrise énergiquement, positivement. Il en sera ainsi tant que ces éléments α seront soumis à l'action des lignes de force émanant de la pointe δ, mais dès que ces éléments auront dépassé cette position δ,

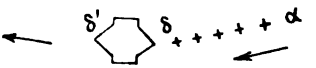


Fig. 9.

cette action deviendra négligeable et ils conserveront dès lors leur charge positive. Si le conducteur était muni de deux pointes dirigées en sens contraires (fig. 9), au moment où l'élément α aurait dépassé δ', son mouvement d'éloignement déterminerait une induction de sens contraire qui réduirait la première à néant.

La machine une fois amorcée, on voit que le plateau, après avoir abandonné sa charge positive au conducteur *b* par l'intermédiaire d'un peigne, deviendra négatif par cela que les points de ce plateau s'écartent d'une charge positive *b*, pendant le parcours *cd;* ils deviendront encore négatifs par cela qu'ils s'écartent d'une charge positive et qu'ils se rapprochent d'une charge négative δ' et *d*. L'inverse aura lieu pour la demi-circonférence inférieure.

Électrisation par frictions longitudinales.

Nous avons rappelé dans notre précédent travail (*Iodynamisme*) que Volpicelli, en déterminant des frictions dans un sens unique, était parvenu à établir deux polarités différentes à chacune des extrémités de la tige, orientation qui peut être comparée à celle que l'on développe dans un aimant.

Fig. 10.

La deuxième expérience de Volpicelli n'est pas moins instructive. Un cylindre de cuivre recouvert de résine est muni d'un anneau friction en cuivre, ce dernier

étant mis en communication avec un électroscope; on remarque que ce cylindre ainsi préparé est doué d'une véritable force coercitive. En effet, une première friction, exécutée dans le sens de la flèche, orientera par exemple les électrons dans le sens indiqué, et cette orientation se maintiendra, car si l'on déplace l'anneau dans le sens de la flèche, il s'éloigne continuellement de la partie négative des électrons et se rapproche continuellement de la partie positive.

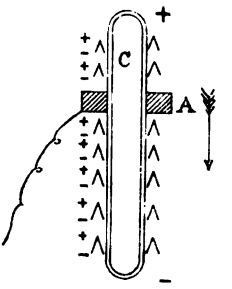


Fig. 11.

L'anneau s'électrisera donc par induction positivement, et lorsque l'anneau se déplacera en sens contraire, l'inverse aura lieu. C'est ce que l'expérience démontre.

Oscillations de l'éther. — Le même effet d'orientation est obtenu à l'aide d'une demi-oscillation de l'éther. C'est le procédé qui a permis à Hertz de reconnaître leur existence.

II. — Phénomènes électriques développés en pleine matière ou le courant.

Rappelons d'abord l'idée que nous nous sommes faite de la manifestation que l'on désigne sous le nom de courant.

Une substance iodynamique formée d'ions momenta-

nément libres, et soumise en *a* à l'action d'un électron polaire positif, par exemple, négatif en *b* (fig. 12), subira, dès lors, une déformation de ses électrons par influence, ainsi que la figure l'indique.

Cette déformation des électrons aura pour résultat de modifier l'énergie des mouvements des éléments et, par conséquent, la température, d'où transformation de l'énergie électrique en chaleur. Cette énergie électrique pourra éventuellement être transformée en énergie mécanique par les procédés connus.

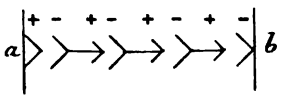


Fig. 12.

Telle est la conception du *courant normal.*

Nous avons vu que l'on peut également réaliser une orientation d'ions qui, *dans leur état naturel, sont dissymétriques.* Si cette orientation est stable, nous aurons réalisé le *courant permanent*, c'est-à-dire le *courant aimant.*

L'intensité du courant représentera le nombre N d'ions orientés dans une section de hauteur égale à l'unité;

La force électro-motrice, le nombre *n* d'électrons orientés par unité de surface.

Cela étant, considérons deux conducteurs de même section et respectivement de longueur *l* et 2*l* (fig. 13), soumis à la même force électro-motrice. Le nombre total d'ions orientés sera le même. En d'autres termes, le nombre N d'ions orientés dans une section de hauteur égale à l'unité sera deux fois moindre pour le conducteur de longueur double; l'intensité N du courant sera deux fois moindre.

En second lieu, le nombre d'ions orientés dans ce volume sera, toutes choses étant égales, proportionnel à la section du conducteur, ou tout au moins les choses se passeront comme s'il en était ainsi, la cause efficace étant la même.

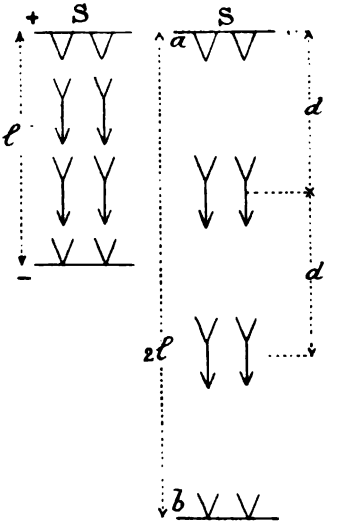


Fig. 13.

Si nous représentons par V le nombre d'électrons orientés sur la surface S,

$$N = \frac{V}{l}.$$

Ou encore, puisque $V = n\,S$:

$$N = \frac{nS}{l}$$

Ou, si nous représentons par r le terme $\frac{l}{S}$, nous aurons :

$$N = \frac{n}{r},$$

r étant désigné sous le nom de résistance.

Donc nous retrouvons :

1° La loi de Ohm d'après laquelle l'intensité N est directement proportionnelle à la force électro-motrice n et en raison inverse de la résistance;

2° La résistance est directement proportionnelle à la longueur du conducteur et inversement proportionnelle à sa section.

Quant au travail, il se transmettra dans le conducteur non sous forme de courant, mais à peu près de la manière dont il se transmet dans un arbre de transmission.

Ce travail transmis sera directement proportionnel au nombre de ces arbres de transmission, c'est-à-dire proportionnel à V et directement proportionnel à l'action que ces ions exercent les uns sur les autres, c'est-à-dire inversement proportionnel à leur distance

$$T = \frac{V}{d}$$

Or $V = nS$ et $d = \frac{l}{n}$.

La distance d des ions est directement proportionnelle à la longueur du conducteur et inversement proportionnelle à la force électro-motrice (de même qu'un ressort a sa longueur diminuée de moitié s'il est soumis à une force double).

Nous avons donc

$$T = \frac{nS \times n}{l}; \quad \text{or} \quad N = \frac{nS}{l},$$

d'où

$$T = N\,n, \quad \text{ou encore} \quad n = \frac{Nl}{S},$$

d'où

$$T = N^2 \frac{l}{S} = rN^2,$$

expressions de la loi de Joule. Remarquons dès à présent que si l'on tenait simplement compte des considérations que nous venons de développer sur le courant, celui-ci se propagerait également dans les diélectriques. Nous montrerons dans notre prochaine note comment l'induction développée par les ions en mouvement complète notre théorie. Mais ce qui va suivre est indépendant de ces considérations.

Électrisation par contact. — Cette électrisation présente un grand intérêt si on la compare à l'électrisation superficielle dans les mêmes conditions. Il ne s'agit, en effet, plus ici uniquement de provoquer une orientation superficielle des électrons, mais il faut réaliser normalement à la surface, dans le sens de la profondeur, l'orientation d'ions dont *la dissymétrie était préexistante.*

Cette condition est réalisée, ainsi que nous l'avons vu, pour les corps qui sont les plus magnétiques, ou les plus diamagnétiques.

Il ne suffit donc plus qu'un corps soit plus électropositif pour jouer le rôle de corps positif; l'inverse peut même être vrai. Il suffit pour s'en assurer de comparer

l'ordre dans lequel se classent les métaux, le plus positif occupant le dessus de la série I :

Électrisation de surface.	Électrisation en pleine matière.
I.	II.
«	Fe
Zn	Zn
Pb	Ag
Sn	Au
Fe	Cu
Cu	Sn
Ag	Pb
Au	Pt
Pt	»

Il est inutile de dire qu'il n'existe entre ces séries aucun rapport. Au contraire, la relation apparaît nettement si l'on compare la faculté que possèdent les métaux de développer un courant thermo-électrique, à leur magnétisme ou à leur diamagnétisme.

Classification des métaux par ordre de décroissance de leur faculté diamagnétique.	Nombres indiquant le rapport des forces électro-motrices développées.
Bi	890
Sb	226
Zn	37
Cd	4
Pb	0
Cu	1
Ordre croissant du caractère magnétique.	
Pt	9
Fe	171

Nous voyons donc ici apparaître cette conséquence de notre théorie qu'un corps qui ne serait rigoureusement ni magnétique ni diamagnétique ne pourrait développer aucun courant de contact.

Courant produit par le frottement des métaux. — Becquerel a déterminé le sens du courant développé par le frottement exercé entre deux métaux de natures différentes. En comparant cette série à la série des métaux classés dans l'ordre de polarité thermo-électrique, on trouve un parallélisme à peu près complet. Cependant il est certain que le mouvement et ensuite la chaleur développée devaient introduire des différences probablement faibles.

La *pile* développerait de l'électricité par une action de simple contact, si le phénomène de l'*asymétrie des pôles* n'intervenait pas. Il n'y aurait alors ni réaction chimique ni polarisation, mais simplement transformation de chaleur en électricité.

La théorie de ce producteur d'électricité est la réciproque du phénomène de l'électrolyse que nous avons examiné dans l'iodynamisme.

L'effet Thomson. — Deux corps de même nature *à ions dissymétriques* pourraient évidemment développer un courant lorsqu'ils sont appliqués l'un contre l'autre, si une cause quelconque intervenait afin d'orienter les ions. Or on peut admettre qu'une variation de température est capable de produire une variation de tensions des électrons, laquelle suffira pour amener une orientation, c'est-à-dire un courant.

Induction monométallique.

Voyons ce qui va se passer si l'on appuie à l'aide d'un ressort une pièce métallique contre la tranche d'un disque tournant rapidement et formé du même métal.

Au moment où le contact aura lieu, les ions α, d'abord orientés suivant une direction quelconque, s'orienteront suivant une direction unique, par exemple dans le sens α' pour le disque.

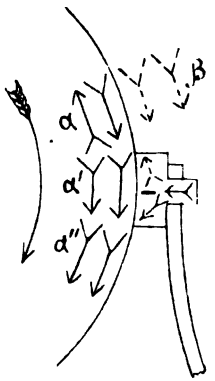


Fig. 14.

Mais lorsque les ions α' quitteront le frottoir, ils conserveront un instant leur orientation, d'où il résulte que le courant représenté par les ions α'', en s'écartant du conducteur représenté par le frottoir, y déterminera un courant induit, dont le sens sera indépendant du sens de la rotation du disque. Dans l'exemple que nous donnons, le frottoir représenterait le pôle négatif.

Remarquons que les métaux à ions dissymétriques, c'est-à-dire les métaux magnétiques et diamagnétiques, seront seuls capables de fournir un courant.

Si au lieu de considérer un métal quelconque, nous considérons un aimant, les ions sont *orientés*, les ions α seront remplacés par les ions β; de plus, l'effet sera doublé, car l'approche des électrons positifs de β déterminera sur l'induit la même action que l'éloignement des

électrons négatifs de α''. Il en résultera un courant tel que le frottoir correspondra au pôle négatif, lorsque le sens de la rotation est celui que nous indiquons. Le frottoir correspondra évidemment au pôle positif si la rotation s'exécute en sens contraire.

Donc, *lorsque la rotation s'exécute dans le sens du courant aimant, le frottoir correspondra au pôle négatif.*

Remarquons maintenant que pendant la rotation du disque, le frottoir s'échauffe plus ou moins et que, dès lors, au phénomène d'induction viendra se superposer le courant résultant de la différence de température entre le frottoir et le disque, dit « effet Thomson ».

Mais il est aisé de distinguer ces deux courants par cela qu'ils ont souvent des sens différents.

Le résultat le plus intéressant est celui qui est fourni par la fonte de fer grise. La surface frottante du frottoir F était préalablement polie à l'aide d'une pierre à l'émeri montée sur l'axe d'un tour. Le polissage était effectué, par exemple, suivant une direction *ab*; cela étant, si l'on fait coïncider la direction du polissage avec celle de la circonférence du disque, on constate un courant de sens déterminé; si ensuite on vient à disposer la direction du polissage perpendiculairement à la direction du mouvement de rotation du disque, on remarque généralement que le courant produit est de sens contraire.

L'effet Thomson est toujours de même sens et faible relativement à l'intensité du courant que nous examinons; il persiste, de plus, quelques instants lorsque la rotation du disque a cessé.

L'antimoine présente la même particularité, mais plus faiblement, ainsi que le bismuth. Le zinc nous a toujours fourni des courants de même sens, mais de sens contraire à l'effet Thomson.

Le disque en fonte grise muni du frottoir en zinc nous a fourni encore ce curieux phénomène du renversement du courant. Ce frottoir, après avoir été soumis au frottement du disque en fonte pendant un certain temps, a fourni un courant de sens déterminé, toujours le même, mais si on lui fait subir une rotation de 90°, le courant change de sens. Il est du reste à remarquer que l'aiguille du galvanomètre revient instantanément au zéro lorsque la rotation cesse. Si la rotation a duré pendant un certain temps, il persiste un léger courant résiduel toujours de même sens, dû à l'effet thermo-électrique résultant de l'échauffement du frottoir.

Nous nous trouverions donc ici en présence de l'*analogue électromagnétique* de l'électrisation électrostatique de la machine de Ramsden.

Nous retrouvons ici la nécessité, pour produire ces courants, d'utiliser des métaux magnétiques ou diamagnétiques. Ces derniers se classent dans le même ordre que celui que nous venons d'indiquer pour l'action thermo-électrique. Dans l'ordre décroissant d'effets, on trouve : Bi, Sb, Zn, Cu; ensuite la fonte de fer, qui fournit un courant relativement très intense.

Le bronze composé de 86 parties de cuivre et de 14 parties d'étain ne produit aucun courant. L'aluminium développe un courant extrêmement faible.

Ces expériences ont été réalisées à l'aide de l'appareil que nous reproduisons planche I.

Nous venons de voir que la théorie montre que *lorsque la rotation s'exécute dans le sens du courant aimant, le frottoir correspond au pôle négatif*. Nous avons tenu à vérifier ce fait important à l'aide d'un courant quel-

conque. A cet effet, nous avons fait construire une bobine en bois ayant 19 centimètres de diamètre sur 30 centimètres de longueur, munie d'un axe en bronze afin d'éviter toute action émanant d'un aimant. Le fil de cuivre servant de conducteur avait 4 millimètres de diamètre; le nombre de tours de fils était de 60. La bobine était enveloppée d'un cylindre en laiton de diamètre *d* (fig. 15) et d'un cylindre en laiton de diamètre plus grand *d'*. Pendant la rotation, un ressort en laiton appuyait légèrement sur le cylindre *d*, un autre ressort sur le cylindre *d'*. Tous deux étaient reliés aux bornes d'un galvanomètre sensible à aiguilles astatiques. Remarquons que par cette disposition le ressort appliqué en *d* subissait l'induction alors que le ressort appliqué sur le cylindre *d'* ne la subissait que faiblement, par suite de l'éloignement de la bobine, et ne servait qu'à fermer le courant.

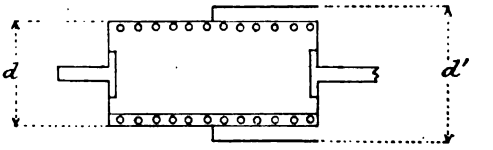


Fig. 15.

Cela étant, la bobine étant parcourue par un courant de 18 ampères et animée d'un mouvement de rotation rapide, nous a permis de constater :

1° Que le sens du courant dépendait du sens de la rotation de la bobine;

2° Que le ressort appliqué en *d* jouait le rôle de pôle négatif lorsque la rotation de la bobine s'exécutait dans le sens du courant, et jouait au contraire le rôle de pôle positif lorsque la rotation s'exécutait en sens opposé.

Planche I.

Planche II.

La planche II représente l'appareil dans son ensemble.

Nous obtiendrions évidemment le même résultat avec un cylindre de diamètre d sur toute la longueur de la bobine, mais en faisant en sorte que les spires soient plus relâchées dans l'espace correspondant à d' que dans l'espace correspondant à d. Ceci nous fournit le moyen de déterminer la *densité du courant* pour les différentes tranches d'un aimant.

—

Sur un problème de propagation de la chaleur;
par Ernest Cesàro, associé de l'Académie.

On sait déterminer la température V en tout point d'une sphère pleine, homogène et isotrope, lorsqu'on se donne la température à la surface, $F(t)$, à chaque instant t, et la température initiale $G(r)$, en supposant que celle-ci ne dépende que de la distance r au centre. La sphère se trouve ainsi comme partagée en une infinité de couches sphériques concentriques, infiniment minces, dont chacune a tous ses points, à un instant quelconque, à la même température $V(r, t)$. Par un choix convenable des unités de longueur et de temps, la question peut toujours se réduire à chercher, parmi les solutions de l'équation différentielle

$$\frac{\partial V}{\partial t} = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial V}{\partial r}\right), \qquad (1)$$

celle qui satisfait aux conditions

$$V(1, t) = F(t), \qquad V(r, 0) = G(r).$$

Nous demandons à l'Académie la permission de déve-

lopper ici la solution qui a été donnée (*) de ce problème par le regretté Beltrami, en la rendant plus agile par l'emploi explicite et systématique d'une opération fonctionnelle remarquable, et en y apportant quelques modifications et des compléments qui, sans être essentiels, nous semblent néanmoins très propres à faire ressortir toute l'élégance de la méthode imaginée par l'éminent géomètre italien.

On réduit immédiatement l'équation (1) à la forme

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial r^2} \tag{2}$$

en posant $rV = \varphi$, cette nouvelle fonction étant obligée à s'annuler pour $r = 0$, quel que soit t, afin que V puisse rester finie au centre de la sphère. Nous allons d'abord résoudre la question proposée dans le cas d'une température initiale nulle, et nous désignerons par V_0 la température relative à ce cas. Il s'agit alors de trouver, parmi les solutions de l'équation (2), qui s'annulent avec l'une ou l'autre des deux variables, celle qui se réduit à $F(t)$ pour $r = 1$. Remarquons, en premier lieu, que de toute fonction $\psi(r, t)$ satisfaisant aux conditions

$$\psi(0, t) = 0, \qquad \psi(r, 0) = 0, \tag{3}$$

on peut en déduire une infinité d'autres, qui satisfont évidemment aux mêmes conditions, par la formule

$$\varphi(r, t) = \int_0^t f(t - \tau)\psi(r, \tau)d\tau, \tag{4}$$

f étant le symbole d'une fonction arbitraire. Il y a plus :

(*) *Mémoires de l'Académie des sciences de Bologne*, 4e sér., t. VIII, pp. 291-326.

si la fonction ψ est une solution de l'équation (2), il en est de même de φ. En effet,

$$\frac{\partial\varphi}{\partial t} = f(0)\psi(r, t) + \int_0^t f'(t-\tau)\psi(r, \tau)d\tau;$$

puis, en intégrant par parties,

$$\frac{\partial\varphi}{\partial t} = f(t)\psi(r, 0) + \int_0^t f(t-\tau)\psi'_t(r, \tau)d\tau,$$

c'est-à-dire, d'après les hypothèses,

$$\frac{\partial\varphi}{\partial t} = \int_0^t f(t-\tau)\psi''_{rr}(r, \tau)d\tau = \frac{\partial^2\varphi}{\partial r^2}.$$

Remarquons, en passant, qu'on n'obtiendrait pas une solution plus générale par l'application répétée de la formule (4); car la fonction

$$\int_0^t g(t-\tau)\varphi(r, \tau)d\tau = \int_0^t\int_0^\tau f(\tau-\theta)g(t-\tau)\psi(r, \theta)d\tau d\theta,$$

qu'on transforme aisément en

$$\int_0^t\int_\tau^t f(\theta-\tau)g(t-\theta)\psi(r, \tau)d\tau d\theta,$$

peut évidemment se déduire de ψ au moyen de la formule (4), en substituant, dans celle-ci,

$$\int_0^t f(\theta)g(t-\theta)d\theta$$

à $f(t)$. D'ailleurs, l'expression de φ avec une seule fonction arbitraire nous suffit; car il ne nous reste qu'à déterminer cette fonction f de manière que

$$F(t) = \int_0^t f(t-\tau)\psi(1, \tau)d\tau. \qquad (5)$$

La question se trouve ainsi réduite à choisir convenablement ψ, afin de pouvoir résoudre l'équation fonctionnelle (5).

Parmi les solutions de l'équation (2), la fonction

$$\Phi = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{\frac{r}{2\sqrt{t}}}^{\infty} e^{-\theta^2} d\theta$$

est très remarquable; mais elle ne peut être directement utilisée dans le cas actuel, parce qu'elle ne satisfait pas aux conditions (3). On a, en effet,

$$\Phi(0, t) = 1, \qquad \Phi(r, 0) = 0 \quad \text{pour } r > 0. \tag{6}$$

Ses dérivées, qui sont évidemment des solutions de la même équation,

$$\chi = \frac{\partial \Phi}{\partial r} = -\frac{t^{-\frac{1}{2}}}{\sqrt{\pi}} e^{-\frac{r^2}{4t}}, \quad \psi = \frac{\partial \Phi}{\partial t} = \frac{r t^{-\frac{3}{2}}}{2\sqrt{\pi}} e^{-\frac{r^2}{4t}}, \tag{7}$$

satisfont bien à la seconde condition (3); mais il n'y a que ψ qui satisfait aussi à l'autre condition. Nous allons donc considérer la fonction

$$\psi(r, t) = \frac{r t^{-\frac{3}{2}}}{2\sqrt{\pi}} e^{-\frac{r^2}{4t}},$$

dont nous démontrerons d'abord une importante propriété. Afin de calculer l'intégrale

$$\int_0^t \psi(r, \tau)\psi(r', t-\tau) d\tau = \frac{r r'}{4\pi} \int_0^t (\tau t - \tau^2)^{-\frac{3}{2}} e^{-\frac{1}{4}\left(\frac{r^2}{\tau} + \frac{r'^2}{t-\tau}\right)} d\tau, \tag{8}$$

r et r' étant positifs, définissons deux variables, α et β, en posant

$$\frac{1}{4}\left(\frac{r^2}{\tau}+\frac{r'^2}{t-\tau}\right)=\frac{(r+r')^2}{4t}+\alpha^2=\frac{(r-r')^2}{4t}+\beta^2.$$

On peut prendre

$$\alpha=\frac{1}{2\sqrt{t}}\left(r\sqrt{\frac{t-\tau}{\tau}}-r'\sqrt{\frac{\tau}{t-\tau}}\right),$$

$$\beta=\frac{1}{2\sqrt{t}}\left(r\sqrt{\frac{t-\tau}{\tau}}+r'\sqrt{\frac{\tau}{t-\tau}}\right),$$

de sorte que α va toujours en décroissant de $+\infty$ à $-\infty$, lorsque τ varie de 0 à t, tandis que β décroît constamment depuis l'infini jusqu'à un minimum $c=\sqrt{\frac{rr'}{t}}$, pour croître ensuite indéfiniment. Cela étant, on trouve sans peine

$$(r+r')d\alpha-(r-r')d\beta=-\frac{rr'}{2}\left(\frac{\tau t-\tau^2}{t}\right)^{-\frac{3}{2}}d\tau.$$

L'intégrale (8) devient

$$-\frac{r+r'}{2\pi}t^{-\frac{3}{2}}e^{-\frac{(r+r')^2}{4t}}\int e^{-\alpha^2}d\alpha+\frac{r-r'}{2\pi}t^{-\frac{3}{2}}e^{-\frac{(r-r')^2}{4t}}\int e^{-\beta^2}d\beta,$$

où

$$\int e^{-\alpha^2}d\alpha=\int_{\infty}^{-\infty}e^{-\alpha^2}d\alpha=-\sqrt{\pi},\quad \int e^{-\beta^2}d\beta=\int_{\infty}^{c}e^{-\beta^2}d\beta+\int_{c}^{\infty}e^{-\beta^2}d\beta=0.$$

Sa valeur est donc $\psi(r+r',t)$. Ainsi :

$$\int_0^t\psi(r\ \tau)\psi(r',t-\tau)d\tau=\psi(r+r',t). \qquad (9)$$

Nous allons utiliser cette intéressante relation pour en déduire une propriété de l'opération fonctionnelle ω, définie au moyen de l'égalité

$$f_\omega(t) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{\frac{\omega}{\sqrt{t}}}^{\infty} f\left(t - \frac{\omega^2}{\theta^2}\right) e^{-\theta^2} d\theta. \qquad (10)$$

En particulier, $f_0 = f$. Qu'arrive-t-il lorsque, après avoir appliqué l'opération ω à la fonction f, on soumet le résultat f_ω à l'opération ω'? Si l'on pose $\theta = \frac{\omega}{\sqrt{\tau}}$, ω étant positif, on met aisément l'égalité (10) sous la forme

$$f_\omega(t) = \int_0^t f(t-\tau)\,\psi(2\omega, \tau)\,d\tau = \int_0^t f(\tau)\,\psi(2\omega, t-\tau)\,d\tau; \quad (11)$$

puis, on voit que

$$f_{\omega,\omega'} = \int_0^t f_\omega(\tau)\,\psi(2\omega', t-\tau)\,d\tau$$

$$= \int_0^t \int_0^\tau f(\theta)\,\psi(2\omega, \tau-\theta)\,\psi(2\omega', t-\tau)\,d\tau d\theta,$$

ou bien, en vertu de la relation (9),

$$f_{\omega,\omega'} = \int_0^t \int_\tau^t f(\tau)\,\psi(2\omega, \theta-\tau)\,\psi(2\omega', t-\theta)\,d\tau d\theta$$

$$= \int_0^t f(\tau)\,\psi(2\omega + 2\omega', t-\tau)\,d\tau,$$

c'est-à-dire

$$f_{\omega,\omega'} = f_{\omega+\omega'}. \qquad (12)$$

Autrement dit, les opérations ω forment un groupe, constitué de la même manière que si l'on entendait par opération ω tout simplement l'addition du nombre ω à

un nombre donné. Pour $\omega = 0$, les expressions (11) cessent de représenter f_ω, qui, au lieu de s'annuler, doit en effet se réduire à f. Il est d'ailleurs évident que la propriété (12), démontrée pour ω et ω' positifs, subsiste lorsqu'un de ces nombres est nul.

La propriété (12) va jouer un rôle fondamental dans ce qui suit; mais il y a deux autres propriétés du symbole f_ω qu'il importe de signaler. Elles résultent fort simplement de quelques propriétés analogues de la fonction ψ. Remarquons d'abord que la seconde expression (7) tend vers zéro lorsque, ayant fixé l'une des variables, on fait tendre l'autre à l'infini. En outre, d'après la définition même de ψ, si l'on observe que, lorsque r est positif, Φ tend vers zéro avec t, on a

$$\int_0^t \psi(r, \tau)\, d\tau = \Phi(r, t) \quad \text{pour } r > 0,$$

d'où il suit

$$\int_0^\infty \psi(r, \tau)\, d\tau = 1, \tag{13}$$

puisque $\Phi(r, \infty) = 1$. Cela posé, il est évident, d'après (11), que

$$\lim_{\omega=\infty} f_\omega(t) = 0 \tag{14}$$

pour toute fonction finie f. On a aussi

$$\lim_{t=\infty} f_\omega(t) = \lim_{t=\infty} f(t), \tag{15}$$

pourvu que le second membre existe. Soit, en effet, L la limite de $f(t)$ pour $t = \infty$. Soit t_0 un nombre tel que, pour $t > t_0$, $f(t)$ reste constamment entre deux

nombres, $a < L$ et $b > L$, aussi rapprochés de L qu'on le désire. On a, d'après (11),

$$f_\omega(t) = \int_0^{t-t_0} f(t-\tau)\psi(2\omega,\tau)d\tau + \int_0^{t_0} f(\tau)\psi(2\omega, t-\tau)d\tau.$$

Il est évident que la seconde intégrale tend vers 0 lorsque t croît indéfiniment. Quant à la première, sa valeur est constamment comprise entre les nombres

$$a\int_0^{t-t_0}\psi(2\omega,\tau)d\tau, \qquad b\int_0^{t-t_0}\psi(2\omega,\tau)d\tau,$$

qui tendent, en vertu de (13), vers a et b. On a donc bien $\lim\limits_{t=\infty} f_\omega(t) = L$.

Reprenons maintenant l'expression (4). D'après une remarque précédente, il nous est interdit d'écrire $f_{\frac{r}{2}}$ à la place du second membre, puisque cette fonction cesserait de représenter φ pour $r = 0$. Afin que φ conserve la propriété de s'annuler pour $r = 0$, il suffit de remplacer $\psi(r, t)$ par $\psi(1-r, t) - \psi(1+r, t)$, qui satisfait évidemment, comme ψ, à l'équation (2) et aux conditions (3). L'expression (4) devient

$$\varphi = f_{\frac{1-r}{2}} - f_{\frac{1+r}{2}}, \tag{16}$$

et celle-ci jouit bien de la propriété de se réduire à 0 pour $r = 0$. En outre, pour $r = 1$, on doit avoir $F = f - f_1$. Telle est la forme, extrêmement simple, que prend, dans ce cas, l'équation fonctionnelle (5). Si l'on applique l'opération ω aux deux membres, on trouve, en vertu de la propriété fondamentale (12), $F_\omega = f_\omega - f_{\omega+1}$; puis

$$f = F + F_1 + F_2 + \cdots + F_{n-1} + f_n,$$

n étant aussi grand qu'on le veut. Donc, d'après (14),

$$f = F + F_1 + F_2 + F_3 + \cdots$$

Il est vrai qu'on admet, par là, que la fonction f est finie, ce qu'on ne saurait affirmer *a priori*, puisque f est inconnue; mais il n'est pas difficile de vérifier que la fonction représentée par la dernière série satisfait à l'équation fonctionnelle considérée. Il suffirait de démontrer qu'il est permis d'appliquer l'opération ω ($= 1$) aux deux membres de la dernière égalité, de sorte que

$$f_1 = F_1 + F_2 + F_3 + \cdots, \qquad \text{puis} \qquad f - f_1 = F.$$

Enfin, si l'on applique les opérations $\frac{1-r}{2}$ et $\frac{1+r}{2}$, on obtient, en vertu de (12), en substituant les résultats dans (16),

$$\varphi = \sum_{n=0}^{\infty} \left(F_{\frac{2n+1-r}{2}} - F_{\frac{2n+1+r}{2}} \right);$$

puis

$$V_0 = \frac{2}{r\sqrt{\pi}} \sum_{n=0}^{\infty} \left\{ \int_{\frac{2n+1-r}{2\sqrt{t}}}^{\infty} F\left(t - \frac{(2n+1-r)^2}{4\theta^2}\right) e^{-\theta^2} d\theta - \int_{\frac{2n+1+r}{2\sqrt{t}}}^{\infty} F\left(t - \frac{(2n+1+r)^2}{4\theta^2}\right) e^{-\theta^2} d\theta \right\} \quad (17)$$

Dans le cas particulier (considéré par Beltrami) d'une température à la surface, constamment égale à l'unité, l'expression (17) prend la forme très simple que voici :

$$V_0 = \frac{2}{r\sqrt{\pi}} \sum_{n=0}^{\infty} \int_{\frac{2n+1-r}{2\sqrt{t}}}^{\frac{2n+1-r}{2\sqrt{t}}} e^{-\theta^2} d\theta \qquad (18)$$

En d'autres termes,

$$V_0 = \frac{1}{r}[\Phi(1-r,t) - \Phi(1+r,t) + \Phi(3-r,t) - \Phi(3+r,t) + \Phi(5+r,t)\ldots].$$

En s'arrêtant à un terme de rang pair, entre parenthèses, on voit que rV_0 s'annule pour $r = 0$. Il suffit de s'arrêter à un terme de rang impair pour vérifier, en se rappelant la première propriété (6), que V_0 se réduit à 1 sur la surface ($r = 1$). La seconde propriété (6) montre que $V_0 = 0$ pour $t = 0$. Qu'arrive-t-il lorsque t croît indéfiniment? Puisque $\varphi(0, t) = 0$, on peut toujours donner à V_0 la forme $\varphi'_r(\mu r, t)$, μ étant une fonction de r et de t, qui doit rester comprise entre 0 et 1. Il en résulte, au lieu de (18),

$$V_0 = \frac{1}{\sqrt{\pi t}} \sum_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{(2n+1+\mu r)^2}{4t}}.$$

Nous avons là une série elliptique, lentement convergente pour les grandes valeurs de t, mais que l'on sait transformer (par les propriétés des fonctions ϑ) en une série à convergence rapide :

$$V_0 = \sum_{-\infty}^{\infty} (-1)^n e^{-n^2\pi^2 t} \cos(n\pi\mu r).$$

En particulier, on trouve

$$V_0 = 1 - 2(e^{-\pi^2 t} - e^{-4\pi^2 t} + e^{-9\pi^2 t} - \ldots)$$

comme expression de la température centrale. Au centre, comme en tout autre point de la sphère, la température

tend donc vers la valeur $V_0 = 1$. C'est ce qu'on pouvait prévoir, puisque la température doit tendre à devenir stationnaire. Il est même aisé de démontrer, par des considérations analogues à celles qui nous ont conduit à la propriété (15), que si la température à la surface tend vers une limite L, pour t infini, la sphère tend à prendre partout la température L.

Pour achever la solution de notre problème, nous commencerons par nous procurer une fonction satisfaisant à l'équation (2) et jouissant de la propriété de se réduire à $g(r)$ pour $t = 0$. C'est encore la fonction Φ qui va nous fournir la solution qu'il nous faut. On a

$$\lim_{t=0} \Phi(r, t) = \left| \begin{array}{l} 0 \text{ pour } r > 0 \\ 2 \text{ pour } r < 0 \end{array} \right., \tag{19}$$

d'où il suit, pour deux nombres quelconques, $a < r$ et $b > r$, aussi rapprochés ou aussi éloignés de r qu'on le veut,

$$\lim_{t=0} \int_a^b \Phi(r-\rho, t) g'(\rho) d\rho = 2\int_r^b g'(\rho) d\rho = 2g(b) - 2g(r).$$

On a, d'ailleurs, en introduisant la première des expressions (7), et en intégrant par parties,

$$\int_a^b \chi(r-\rho, t) g(\rho) d\rho = \Phi(r-a, t) g(a) - \Phi(r-b, t) g(b) + \int_a^b \Phi(r-\rho, t) g'(\rho) d\rho.$$

Or, si t tend vers 0, $\Phi(r-a, t)$ et $\Phi(r-b, t)$ tendent respectivement vers 0 et 2. Il en résulte

$$\lim_{t=0} \int_a^b \chi(r-\rho, t) g(\rho) d\rho = -2g(r).$$

Par conséquent, nous pouvons prendre

$$-\frac{1}{2}\int_a^b \chi(r-\rho, t)g(\rho)\,d\rho$$

comme solution de l'équation (2), se réduisant à $g(r)$ pour $t=0$; mais, cette solution n'ayant pas la propriété de s'annuler pour $r=0$, nous lui ajouterons

$$\frac{1}{2}\int_a^b \chi(r+\rho, t)g(\rho)d\rho,$$

qui se réduit à 0 pour $t=0$, pourvu que $-r$ tombe en dehors de l'intervalle (a, b). Il en sera certainement ainsi, si nous prenons comme intervalle (a, b) l'ensemble de toutes les valeurs (positives) dont r est susceptible, c'est-à-dire, dans le cas actuel, (0, 1). On parvient, de la sorte, à la fonction

$$\varphi(r,t) = -\frac{1}{2}\int_0^1 [\chi(r-\rho,t) - \chi(r+\rho,t)]g(\rho)\,d\rho$$

$$= \frac{1}{2\sqrt{\pi t}}\int_0^1 \left(e^{-\frac{(r-\rho)^2}{4t}} - e^{-\frac{(r+\rho)^2}{4t}}\right) g(\rho)\,d\rho,$$

qui, divisée par r, nous donnera une température V_1, se réduisant à $\frac{g(r)}{r}$ pour $t=0$. Si nous voulons que V_1 soit une des températures exprimées, à l'origine des temps, par $G(r)$, nous devons prendre $g(r) = rG(r)$, et nous obtenons ainsi :

$$V_1 = \frac{1}{2r\sqrt{\pi t}}\int_0^1 \left(e^{-\frac{(r-\rho)^2}{4t}} - e^{-\frac{(r+\rho)^2}{4t}}\right) G(\rho)\rho\,d\rho. \quad (20)$$

Désignons par V_2 ce que devient l'expression (17) de V_0, lorsqu'on y remplace $F(t)$ par $V_1(1, t)$. La fonction $V_1 - V_2$ représente une température, prenant la valeur 0 pour $r = 1$, et se réduisant à $G(r)$ pour $t = 0$, puisque V_2, ainsi que toute fonction (17), s'annule à l'origine des temps. Elle représente donc $V - V_0$. Conséquemment,

$$V = V_0 + V_1 - V_2. \tag{21}$$

Il ne nous reste plus qu'à calculer V_2.

Reprenons l'expression de V_1 sous la forme

$$V_1 = -\frac{1}{2r}\int_0^1 [\chi(r-\rho, t) - \chi(r+\rho, t)]G(\rho)\rho\, d\rho,$$

que nous écrirons, pour abréger, comme il suit :

$$V_1 \equiv -\frac{\varepsilon}{2r}\int_0^1 \chi(r-\varepsilon\rho, t)G(\rho)\rho\, d\rho.$$

Cette notation, employée par Beltrami, va nous permettre de fondre quatre calculs en un seul : elle indique qu'on doit prendre le second membre égal à la somme des deux résultats qu'on obtient en y faisant successivement $\varepsilon = 1$, $\varepsilon = -1$. Il s'agit maintenant de substituer

$$F(t) \equiv -\frac{\varepsilon}{2}\int_0^1 \chi(1-\varepsilon\rho, t)G(\rho)\rho\, d\rho$$

dans l'expression (17), qu'on peut mettre pareillement sous la forme plus concise que voici :

$$V_2 \equiv \frac{\varepsilon'}{r}\sum_{n=1}^{\infty} F_{\frac{2n+1}{2}\varepsilon' r}. \tag{22}$$

Or on a

$$F_\omega = \int_0^t F(\tau)\psi(2\omega, t-\tau)d\tau$$

$$= -\frac{\varepsilon}{2}\int_0^1 G(\rho)\rho\, d\rho \int_0^t \chi(1-\varepsilon\rho, \tau)\psi(2\omega, t-\tau)d\tau.$$

Pour effectuer l'intégration par rapport à τ, il suffit, d'abord, de dériver l'intégrale par rapport à ρ, en remarquant que, Φ étant une solution de l'équation (2), χ_r' ne diffère pas de $\Phi_t' = \psi$. On a donc, en vertu de (9),

$$\frac{\partial}{\partial\rho}\int_0^t \chi(1-\varepsilon\rho, \tau)\psi(2\omega, t-\tau)d\tau = -\varepsilon\psi(2\omega+1-\varepsilon\rho, t);$$

d'où, en intégrant entre ρ et ∞,

$$\int_0^t \chi(1-\varepsilon\rho, \tau)\psi(2\omega, t-\tau)d\tau = \chi(2\omega+1-\varepsilon\rho, t).$$

Par conséquent,

$$F_\omega = -\frac{\varepsilon}{2}\int_0^1 \chi(2\omega+1-\varepsilon\rho, t)G(\rho)\rho d\rho;$$

puis, par substitution dans (22),

$$V_2 = -\frac{\varepsilon\varepsilon'}{2r}\sum_{n=1}^{\infty}\int_0^1 \chi(2n-\varepsilon\rho-\varepsilon' r, t)G(\rho)\rho d\rho,$$

ou bien

$$V_2 = \frac{\varepsilon\varepsilon'}{2r\sqrt{\pi t}}\sum_{n=1}^{\infty}\int_0^1 e^{-\frac{(2n-\varepsilon\rho-\varepsilon' r)^2}{4t}} G(\rho)\rho d\rho$$

Si l'on pose $\varepsilon\varepsilon' = \eta$, et que l'on change n en $-\varepsilon' n$, on voit que la fonction V_2 est représentée par la somme

$$\frac{\eta}{2r\sqrt{\pi t}}\sum_{-\infty}^{\infty}\int_0^1 e^{-\frac{(2n+r+\eta\rho)^2}{4t}}\,G(\rho)\rho d\rho,$$

exception faite du terme qui correspond à $n = 0$, et dont la valeur est $-V_{1,r}$ d'après (20). Il s'ensuit

$$V_1 - V_2 = -\frac{\eta}{2r\sqrt{\pi t}}\sum_{-\infty}^{\infty}\int_0^1 e^{-\frac{(2n+r+\eta\rho)^2}{4t}}\,G(\rho)\rho d\rho.$$

Enfin, la formule (21) nous donne

$$V = V_0 + \frac{1}{2r\sqrt{\pi t}}\sum_{-\infty}^{\infty}\int_0^1\left(e^{-\frac{(2n+r-\rho)^2}{4t}} - e^{-\frac{(2n+r+\rho)^2}{4t}}\right)G(\rho)\rho d\rho.$$

Par les mêmes procédés, on résout rapidement le problème analogue, relatif au cas d'une cavité sphérique, creusée dans un espace indéfini. La température V_0 dans cet espace, à une distance $r - 1$ de la paroi, en supposant qu'elle soit nulle à l'origine des temps, et que sur la paroi elle s'exprime par $F(t)$, est évidemment égale à $\frac{1}{r}F_{\frac{r-1}{2}}$, de sorte que

$$V_0 = \frac{2}{r\sqrt{\pi}}\int_{\frac{r-1}{2\sqrt{t}}}^{\infty} F\left(t - \frac{(r-1)^2}{4\theta^2}\right)e^{-\theta^2}d\theta.$$

La propriété (15) nous permet de vérifier immédiatement

que, si $F(t)$ tend, pour t infini, vers une limite L, V_0 tend vers $\frac{L}{r}$, ce qui est bien la solution de l'équation des températures stationnaires pour l'espace considéré, dans le cas d'une température constante L sur la paroi ($r = 1$). De même, la température V_1 est donnée par une expression analogue à (20), dans laquelle, en supposant d'abord l'intervalle (0,1) changé en $(1, \infty)$, on peut supprimer le second terme, puisqu'on n'a plus à se préoccuper de ce qui arrive au centre de la sphère. On obtient

$$V_1 = \frac{1}{2r\sqrt{\pi t}} \int_1^\infty e^{-\frac{(r-\rho)^2}{4t}} G(\rho)\rho d\rho.$$

On trouve ensuite

$$V_2 = \frac{1}{r} F_{\frac{r-1}{2}} \quad \text{pour} \quad F = \frac{1}{2\sqrt{\pi t}} \int_1^\infty e^{-\frac{(1-\rho)^2}{4t}} G(\rho)\rho d\rho,$$

c'est-à-dire

$$V_2 = -\frac{1}{2r} \int^\infty G(\rho)\rho d\rho \int_0^t \chi(\rho - 1, \tau)\psi(r - 1, t - \tau) d\tau.$$

On a d'ailleurs

$$\int_0^t \chi(\rho - 1, \tau)\psi(r - 1, t - \tau) d\tau = \chi(r + \rho - 2, t).$$

Donc

$$V_2 = \frac{1}{2r\sqrt{\pi t}} \int_1^\infty e^{-\frac{(r+\rho-2)^2}{4t}} G(\rho)\rho d\rho.$$

Enfin, par substitution dans (21),

$$V = V_0 + \frac{1}{2r\sqrt{\pi t}} \int_1^\infty \left(e^{-\frac{(r-\rho)^2}{4t}} - e^{-\frac{(r+\rho-2)^2}{4t}} \right) G'(\rho)\rho d\rho.$$

Il est tout aussi facile de résoudre le même problème dans le cas d'une enveloppe sphérique, lorsqu'on se donne la température $E(t)$ sur la paroi intérieure ($r = a$), et la température $F(t)$ sur la paroi extérieure ($r = b$). L'expression de V_0 se compose de deux parties, dont la première se réduit à E et la seconde à 0 pour $r = a$, tandis que, pour $r = b$, la première s'annule et la seconde se réduit à F :

$$V_0 = \frac{a}{r}\left[E_{\frac{1}{2}(r-a)} - \sum_{n=1}^{\infty} \left(E_{n(b-a)-\frac{1}{2}(r-a)} - E_{n(b-a)+\frac{1}{2}(r-a)} \right) \right]$$

$$+ \frac{b}{r}\left[F_{\frac{1}{2}(b-r)} - \sum_{n=1}^{\infty} \left(F_{n(b-a)-\frac{1}{2}(b-r)} - F_{n(b-a)+\frac{1}{2}(b-r)} \right) \right].$$

On a donc bien

$$V_0(a, t) = E(t), \qquad V_0(b, t) = F(t).$$

On a aussi, d'après ce qui a été dit plus haut,

$$V_1 = \frac{1}{2r\sqrt{\pi t}} \int_a^b e^{-\frac{(r-\rho)^2}{4t}} G(\rho)\rho d\rho;$$

puis, pour trouver V_2, il suffit de prendre, dans l'expression de V_0,

$$E = \frac{1}{2a\sqrt{\pi t}} \int_a^b e^{-\frac{(\rho-a)^2}{4t}} G(\rho)\rho d\rho, \qquad F = \frac{1}{2b\sqrt{\pi t}} \int_a^b e^{-\frac{(b-\rho)^2}{4t}} G(\rho)\rho d\rho.$$

On parvient ainsi, après quelques transformations, à la formule suivante :

$$V = V_0 + \frac{1}{2r\sqrt{\pi t}} \sum_{-\infty}^{\infty} \int_a^b \left(e^{-\frac{[2m(b-a)+r-\rho]^2}{4t}} - e^{-\frac{[2m(b-a)+r+\rho-2a]^2}{4t}} \right) G(\rho)\rho\, d\rho.$$

En faisant tendre a vers 0, ou bien b vers l'infini, on retrouve les formules relatives à la sphère pleine et à la cavité sphérique.

Il y a, dans ce qui précède, plus d'un détail susceptible de recevoir quelque développement et d'acquérir ainsi une plus large portée. Nous avons indiqué ailleurs (*) l'emploi qu'on peut faire de la propriété (12) pour la résolution d'équations fonctionnelles plus générales que celle de Beltrami. Nous nous bornerons ici, pour finir, à signaler la propriété (19) de l'intégrale Φ, et les propriétés analogues d'autres intégrales, qu'il y a moyen de se procurer pour des équations différentielles autres que (1) ou (2), comme pouvant être mises à profit pour chercher, parmi les solutions des équations dont il s'agit, celles qui se réduisent à des fonctions données de l'une des variables, lorsqu'on fixe la valeur de l'autre.

(*) *Comptes rendus de l'Académie des sciences de Naples* (3e sér., t. VII, pp. 284-289).

La résistance des centres respiratoire et vaso-moteurs à l'action de l'anémie aiguë; par Jean Derouaux, étudiant en médecine à l'Université de Liége.

Les centres respiratoire et vaso-moteurs principaux sont situés dans la moelle allongée, au voisinage les uns des autres, au plancher du quatrième ventricule.

Le sang leur est fourni en dernière analyse par les vaisseaux partant de la crosse de l'aorte. L'occlusion de ces troncs artériels : carotides et sous-clavières (d'où partent les vertébrales), devra donc produire l'anémie de ces centres nerveux.

Depuis Kussmaul et Tenner, on connaît les phénomènes qui se produisent chez le lapin quand on fait l'occlusion des vaisseaux artériels céphaliques (1).

Plus tard, Mayer étudia d'une façon plus spéciale les variations de la pression sanguine artérielle lors de la fermeture de toutes les artères céphaliques (2).

Enfin Giltay, en 1895, rechercha « les modifications du rythme respiratoire pendant la fermeture de ces vaisseaux (3) ».

---

(1) *Untersuchungen über Ursprung und Wesen der fallsüchtigen Zuckungen bei der Verblutung.* (MOLESCHOTT'S UNTERSUCHUNGEN ZUR NATURLEHRE DES MENSCHEN UND DER THIERE, 1857.)

(2) *Ueber die Veränderungen des arteriellen Blutdrucks nach Verschluss sämmtlicher Hirnarterien.* (SITZUNGSBERICHTE DER MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHEN CLASSE DER KAISERLICHEN ACADEMIE DER WISSENSCHAFTEN. Bd LXXII, Abth. 3, 1876.)

(3) *Sur l'occlusion des artères nourricières de la tête chez le lapin.* (ARCH. DE BIOLOGIE, t. XIV, p. 395, et TRAVAUX DU LABORATOIRE DE LÉON FREDERICQ, t. V, 1893-1895, p. 113.)

Ces différents auteurs constatèrent une excitation suivie de paralysie des centres vaso-moteurs et respiratoire, mais ils ne s'efforcèrent pas de conserver l'animal en vie.

Dans notre travail, nous avons recherché ce qui se passait du côté de la respiration et de la pression sanguine, si, au lieu de laisser périr l'animal, on tâchait de le maintenir en vie, en entretenant une respiration artificielle; et plus spécialement si les deux espèces de centres (respiratoire et vaso-moteurs principaux) présentaient une résistance identique à l'anémie cérébrale.

Expérience chez le chien. — Nous prenons un chien auquel on a donné une forte dose de chlorhydrate de morphine (1 centigramme par kilogramme d'animal); et nous entretenons l'anesthésie au moyen d'un peu de chloroforme. Le chien est porteur d'une canule trachéale en T pour la respiration artificielle. On ouvre la paroi antérieure du thorax par une incision linéaire, pratiquée longitudinalement sur le côté gauche, à l'aide de cisailles, et l'on arrête les petites hémorragies au moyen du thermocautère.

Dans le thorax, nous faisons la ligature de la sous-clavière gauche et nous passons un fil sous le tronc commun aux carotides et à la sous-clavière droite, afin de pouvoir faire la ligature en temps voulu. Nous refermons la poitrine au moyen de fortes pinces, en faisant en même temps une forte insufflation d'air dans le poumon, afin de rétablir en partie le vide thoracique.

Nous cessons la respiration artificielle et le chien se remet à respirer comme normalement.

Si à ce moment nous faisons la ligature du tronc commun (seul vaisseau partant de la crosse aortique encore

perméable), la pression sanguine, prise à l'artère crurale, subira une légère hausse. Cette hausse est due à une excitation des centres vaso-moteurs principaux (par l'anémie cérébrale) et en même temps à la restriction du champ circulatoire. La respiration est, elle aussi, quelque peu modifiée; il se produit quelques mouvements respiratoires profonds et convulsifs. Ce fait s'explique par une excitation du centre respiratoire due à l'anémie.

Il est à remarquer que la pression redescend assez rapidement à son niveau primitif et que les mouvements respiratoires ne tardent pas à redevenir normaux.

L'excitation des centres est passagère et l'on n'atteint pas, chez le chien, le stade de paralysie par une simple occlusion des vaisseaux partant de la crosse aortique. Nous devons admettre que l'anémie cérébrale ne persiste pas, une circulation collatérale, qui se fait probablement par les vaisseaux de la moelle épinière, s'établissant assez rapidement et suffisant à la nutrition des centres de la moelle allongée.

Nous nous sommes adressé au lapin pour faire les expériences suivantes.

Expérience chez le lapin. — On peut opérer soit en ouvrant la poitrine, soit simplement par le cou.

Supposons un lapin à poitrine ouverte; on fait la respiration artificielle d'une façon régulière, à l'aide d'un soufflet adapté à un moulin à eau. Une ligature définitive est placée sur la sous-clavière gauche et l'on passe un fil sur le tronc commun de la sous-clavière et de la carotide droites. On prend le tracé de la pression artérielle au moyen d'un manomètre à mercure relié au bout central de la carotide gauche et celui de la respiration à l'aide

du pneumographe de Knoll ou de l'explorateur de Marey mis en rapport avec un tambour à levier.

Immédiatement avant l'occlusion du tronc commun, la pression artérielle était en moyenne de 60 millimètres de mercure. La pression chez le lapin à poitrine ouverte est plus faible que chez le lapin opéré par le cou, par suite de la suppression de l'aspiration thoracique, facilitant le retour du sang veineux au cœur droit.

Pour produire l'anémie cérébrale, nous faisons la ligature du tronc commun. Subitement, il se produit une forte hausse de la pression artérielle; celle-ci atteint une hauteur variant entre 77 et 211 millimètres. Cette pression élevée se maintient de deux à cinq minutes; puis, soit progressivement, soit plus souvent d'une façon assez rapide, elle baisse jusqu'à 13 à 34 millimètres (le plus souvent au voisinage de 24 millimètres).

La pression reste alors à peu près stationnaire jusqu'à la fin de l'expérience. Cette baisse de pression est déjà atteinte après un temps d'occlusion variant de six à douze minutes.

Du côté de la respiration, on observe les phénomènes suivants : immédiatement après l'occlusion définitive, le lapin est pris de mouvements respiratoires convulsifs violents; puis, assez rapidement, ces mouvements respiratoires deviennent profonds et lents, entrecoupant la respiration artificielle chez le lapin à poitrine ouverte.

Enfin ils semblent cesser. Si à ce moment, c'est-à-dire trois à neuf minutes maximum après l'occlusion, on fait un arrêt de la respiration artificielle, on obtient encore des mouvements respiratoires ralentis (huit par minute environ) ou quelques mouvements convulsifs.

Peu après, alors que la ligature des vaisseaux de la tête

n'est faite que depuis trois à neuf minutes et demie, des arrêts prolongés de respiration artificielle (d'une à deux minutes et demie) ne provoquent plus aucun mouvement respiratoire spontané du lapin.

Pour faire la ligature par le cou, il suffit de disséquer la carotide droite jusqu'à son point de bifurcation avec la sous-clavière droite. On passe un fil sous le tronc commun. Pour trouver la sous-clavière gauche, il faut, après avoir relevé les sterno-mastoïdiens, suivre la crosse de l'aorte un peu dans la profondeur. On fait la ligature définitive. Il faut naturellement éviter de déchirer la plèvre. Même si le lapin est opéré par le cou, nous faisons, dès le début de l'expérience, la respiration artificielle.

En effet, l'arrêt de la respiration, qui se produit rapidement après l'occlusion, serait fatal au lapin.

Si cependant on ne fait pas immédiatement cette respiration artificielle, on voit se produire, après l'occlusion définitive, d'abord les mouvements convulsifs; puis la respiration redevient à peu près normale ou demeure plus ou moins convulsive; enfin elle se ralentit et nous devons alors faire la respiration artificielle. Des suspensions de respiration artificielle montrent bientôt qu'il n'y a plus de mouvement respiratoire spontané.

Les phénomènes qui se passent du côté de la pression sont les mêmes que ceux que nous avons observés chez le lapin à poitrine ouverte.

Nous avons constaté dans presque toutes nos expériences (neuf sur dix) qu'il se produisait une hausse de la pression artérielle lors d'un arrêt de respiration artificielle, alors que le lapin ne respirait plus spontanément (fig. 1).

Cette hausse se produisait alors même que la ligature des vaisseaux partant de la crosse de l'aorte était faite

depuis un temps variant entre quatorze et cinquante-cinq minutes. Le plus souvent, la hausse de pression était

Fig. 1.
Graphique de respiration et de pression sanguine pris chez un lapin dont les carotides et sous-clavières sont liées depuis vingt et une minutes et chez lequel on suspend la respiration artificielle pendant une minute de * en *.
La pression carotidienne gauche subit une hausse de pression lente et légère. S. : Secondes. — R. A. : Respiration artificielle. — P. C. : Pression carotidienne gauche. — O : Zéro du manomètre.

d'environ 6 millimètres. Dans une expérience, la pression étant de 34 millimètres, cinquante-cinq minutes après

l'occlusion définitive, elle s'est élevée à 74 millimètres lors d'un arrêt de respiration artificielle. (Une seule expérience n'a pas donné de hausse, mais le lapin est mort alors que nous n'avions pu faire qu'une seule suspension de respiration artificielle.)

Il faut d'ordinaire un arrêt de respiration artificielle assez prolongé avant que la hausse de pression ne se manifeste.

Comment expliquer ce qui se passe chez le lapin?

L'occlusion définitive des vaisseaux partant de la crosse aortique provoque une anémie cérébrale. De celle-ci résulte, si nous considérons les *centres vaso-moteurs principaux*, une vive *excitation* de ces centres. Cette excitation provoque une vaso-constriction énergique et subite de tous les vaisseaux et une hausse de pression très notable consécutive.

Cette élévation de la pression doit provenir également, mais pour une part minime, de la diminution du champ circulatoire.

Puisque la hausse de pression persiste un certain temps, puis tombe assez rapidement, nous devons admettre qu'au stade d'excitation des centres vaso-moteurs principaux fait suite un stade de *paralysie*, cette paralysie s'établissant plus ou moins rapidement.

Pour le *centre respiratoire*, nous devons admettre un stade d'*excitation* déterminant les mouvements convulsifs, puis une *paralysie* assez rapide et progressive, qui explique la diminution, puis l'arrêt total des mouvements respiratoires.

L'élévation de la pression artérielle lors d'un arrêt de respiration artificielle pratiquée chez un lapin dont les centres bulbaires sont paralysés, doit vraisemblablement

s'expliquer par une excitation asphyxique des *centres vaso-moteurs de second ordre*, échelonnés dans la moelle épinière, et dont l'existence a été démontrée par Goltz par ses expériences de section de la moelle.

Ces centres réagiraient assez lentement à l'excitation de CO^2 accumulé dans le sang.

Nous voulons vérifier à présent si les centres respiratoire et vaso-moteurs principaux sont réellement détruits après une occlusion d'une certaine durée des carotides et sous-clavières. Si nous ne faisons pas une ligature permanente de ces vaisseaux, mais seulement une occlusion de quarante-quatre, trente ou dix minutes suivant les cas, nous voyons que, malgré la désocclusion (ce qui permet au sang de nourrir de nouveau la moelle allongée), le lapin ne se remet pas à respirer. Dans ces expériences, la destruction du centre respiratoire est donc définitive.

Si, à présent, nous pratiquons une nouvelle occlusion, nous voyons la pression monter seulement de 2 à 3 millimètres.

Cette faible hausse de pression ne doit pas être attribuée à l'excitation des centres vaso-moteurs principaux, mais bien à la réduction du champ circulatoire. En effet, l'occlusion des deux artères fémorales produit chez le lapin une hausse de pression de 3 millimètres.

Les centres vaso-moteurs principaux sont donc, eux aussi, détruits.

Dans les expériences suivantes, nous avons recherché si les centres respiratoire et vaso-moteurs principaux étaient détruits en même temps, ou si l'un était plus résistant que l'autre à l'influence de l'anémie.

Pour ces recherches, nous faisons des occlusions et des désocclusions successives. Nous faisons d'abord par le cou la ligature définitive des deux sous-clavières et nous prenons le tracé de la pression au bout central de la carotide gauche. La carotide droite reste donc seule perméable et suffit à nourrir les centres bulbaires du lapin.

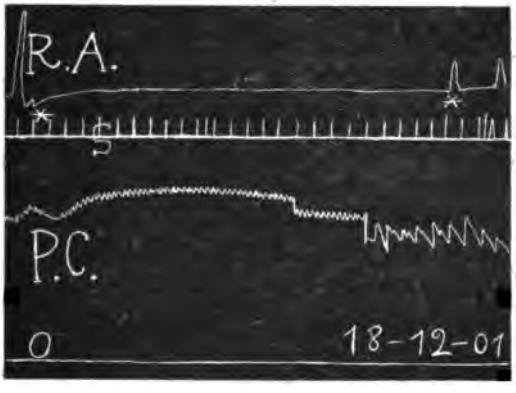


FIG. 2.

Lapin auquel on a lié les deux artères sous-clavières.

La pression est prise à la carotide gauche (P. C.).

On a fait au début une occlusion de la carotide droite d'une durée de treize minutes. Le tracé montre qu'un arrêt de respiration artificielle (R. A.) de une minute (de * en *), pratiqué onze minutes après la désocclusion, n'amène pas de respiration spontanée chez le lapin.

S. : Secondes. — 0 : Zéro du manomètre.

Si nous faisons une *occlusion d'une certaine durée* de la carotide droite, nous observons fréquemment que déjà après deux minutes d'occlusion, il ne se produit plus de mouvement respiratoire spontané lors d'une suspension de la respiration artificielle. Lorsque nous faisons la désocclusion (deux minutes, quatre, treize, seize ou trente

minutes après le début de l'occlusion, suivant les expériences), nous voyons la pression baisser brusquement d'une quantité notable, pour se relever ensuite ou bien rester à peu près stationnaire. Si on fait alors des arrêts de respiration artificielle d'une minute et même plus, on s'aperçoit que, alors même que la désocclusion persiste depuis onze minutes, le lapin ne se remet pas à respirer (fig. 2).

Le centre respiratoire est donc détruit.

Si, à ce moment, on fait une nouvelle occlusion, on voit la pression artérielle qui, dans certains cas, est encore relativement élevée, subir une hausse assez notable (fig. 3).

Il arrive parfois que, malgré la désocclusion de la carotide droite, la baisse de pression continue à se faire, et alors une seconde occlusion faite peu après ne produit plus de hausse de la pression artérielle.

La baisse de pression qui accompagne la désocclusion s'explique par une paralysie passagère ou définitive de la tunique musculaire des vaisseaux céphaliques, paralysie due à l'anémie.

Puisqu'une seconde occlusion de la carotide droite produit encore une hausse notable de la pression artérielle, il est donc certain que les *centres vaso-moteurs principaux vivent encore*, alors que le centre respiratoire est détruit.

Cette hausse de la pression ne peut, en effet, s'expliquer que par une excitation de ces centres lors de l'occlusion. (Cette hausse étant en moyenne de 10 à 12 millimètres, est trop forte pour être attribuée uniquement à la diminution du champ circulatoire.)

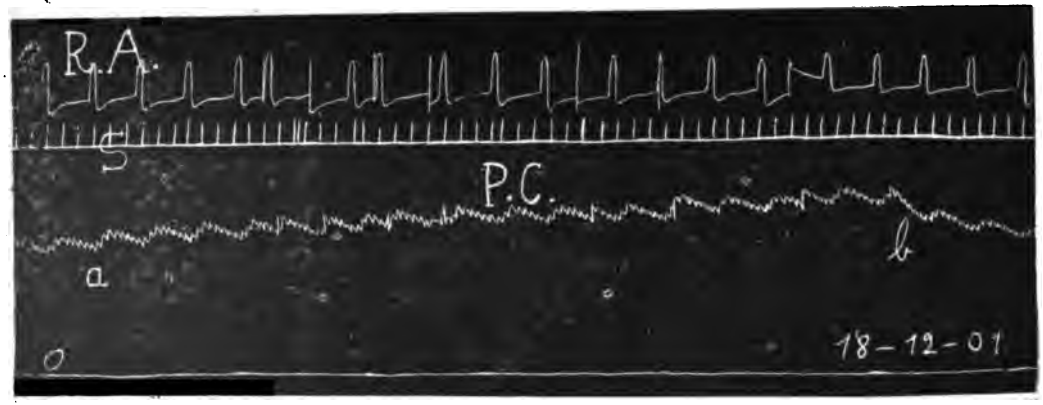


Fig. 3.

Même lapin qu'à la figure 4. Tracé pris une minute après.

En *a*, occlusion de la carotide droite; en *b*, désocclusion. Cette seconde occlusion a encore provoqué une hausse notable de la pression sanguine.

R. A. : Respiration artificielle. — S. : Secondes. — P. C : Pression carotidienne gauche. — 0 : Zéro du manomètre.

Ces centres, après une première occlusion, peuvent encore être à peu près normaux, maintenant une pression de 92 à 104 millimètres (fig. 4), ou être déjà atteints au point que la pression n'est plus que de 23 à 32 millimètres.

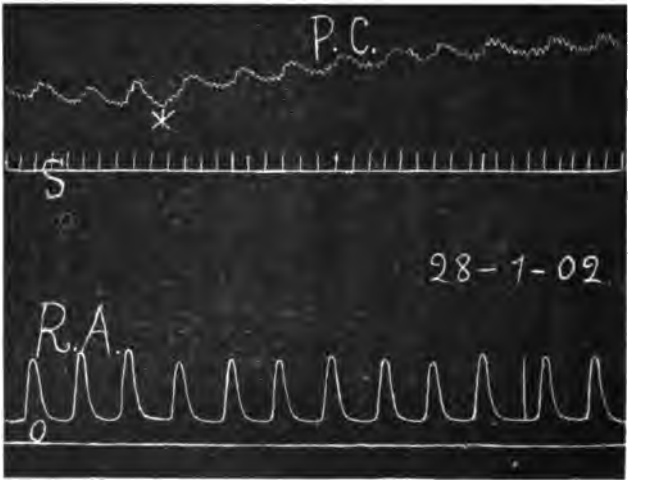


FIG. 4.

Lapine à laquelle on a lié les deux artères sous-clavières.

La pression est prise à la carotide gauche (P. C.).

On a fait précédemment une occlusion de deux minutes de la carotide droite. Après la désocclusion, différents arrêts de respiration artificielle ont montré que la lapine ne respirait plus (arrêts de une minute et demie et de une minute).

En *, nous faisons de nouveau une occlusion de la carotide droite; la pression subit une hausse sensible.

S. : Secondes. — R. A. : Respiration artificielle. — 0 : Zéro du manomètre.

Il se peut encore que les centres vaso-moteurs principaux soient atteints de telle sorte que, malgré la désocclusion, ils continuent à se paralyser. C'est ce qui explique la baisse de pression continuant à se produire, même

après la désocclusion ; une nouvelle occlusion faite peu après ne produit plus de hausse de pression, les centres vaso-moteurs principaux sont détruits.

Si on fait une *occlusion de courte durée,* quatre à cinq minutes au plus, on peut voir la pression, lors de la désocclusion, revenir à son niveau normal.

Mais les faits les plus intéressants se passent du côté de la respiration. Si pendant l'occlusion on pratique une suspension de respiration artificielle de vingt-cinq secondes à une minute, il arrive qu'on n'obtienne plus de mouvement respiratoire. Un arrêt fait une minute après la désocclusion donne le même résultat. Six minutes après la désocclusion, le lapin se remet à respirer lentement et profondément (huit mouvements par minute) lors d'un arrêt de respiration artificielle.

Dans une autre expérience, après trois minutes de désocclusion, le lapin se remet également à respirer : respiration profonde avec pause à l'inspiration ; puis il se produit une pause assez longue et un mouvement convulsif. La respiration normale du lapin ne lui suffit plus.

En effet, la pression subit une hausse assez forte, de 48 millimètres à 61, qui ne peut s'expliquer que par une excitation vaso-motrice due à CO_2 accumulé dans le sang à la suite d'une respiration insuffisante.

Dans une troisième expérience, nous voyons le lapin, après une première occlusion de cinq minutes, faire des mouvements respiratoires profonds et lents ; ceux-ci sont immédiatement suivis, du côté de la pression, de grandes oscillations, deux oscillations pouvant se greffer l'une sur l'autre lorsque deux mouvements respiratoires sont assez rapprochés. C'est là un phénomène d'association entre les deux centres.

Chez ce même lapin, une seconde occlusion de huit minutes ne change rien. Après une troisième occlusion de trois minutes, les mouvements respiratoires sont très ralentis et très superficiels (quatre par minute). Les oscillations de pression, bien que légères, persistent encore.

Après une quatrième occlusion d'une minute, le lapin ne fait plus de mouvement respiratoire du thorax, mais présente visiblement des mouvements des narines et du larynx. Une cinquième occlusion donne une hausse de pression (de 41 millimètres à 48); et deux arrêts de respiration artificielle montrent que le lapin ne fait plus aucune espèce de mouvement respiratoire.

De ces diverses expériences nous pouvons déduire que les centres vaso moteurs principaux ne sont ordinairement pas détruits après une occlusion de courte durée. Le centre respiratoire peut n'être paralysé que passagèrement, puisque, lorsqu'on permet au sang de retourner au cerveau, le lapin se remet assez rapidement à respirer. D'ailleurs, nous devons admettre que ce centre est déjà atteint après une première occlusion et qu'il se détruit progressivement. En effet, la respiration devient d'abord plus lente et plus profonde. Une occlusion suivante peut la rendre plus superficielle et plus lente encore. Enfin une partie du centre peut être détruite (partie présidant au fonctionnement du thorax), alors qu'une autre agit encore (mouvements du larynx et des narines).

Jamais nous n'avons constaté de destruction des centres vaso-moteurs principaux alors que le centre respiratoire existait encore.

Nous avons enfin recherché combien de temps le cœur

pouvait continuer à battre après l'occlusion définitive des vaisseaux partant de la crosse de l'aorte.

Pour cela, nous faisons une ligature définitive de tous ces vaisseaux et nous entretenons constamment la respiration artificielle; en effet, les arrêts de celle-ci, en accumulant CO_2 dans le sang, ont certainement une action destructive sur les centres intracardiaques. De plus, nous chauffons l'air que le lapin respire et nous enveloppons celui-ci avec de l'ouate afin d'éviter le refroidissement.

Nous maintenons ainsi la température vers 39° à 39°,5, température anale normale chez le lapin. Si l'on ne prend pas ces précautions, l'animal se refroidit et le refroidissement pourrait également avoir une action paralysante sur les mêmes centres.

Dans ces conditions, nous avons pu remarquer que le cœur continuait à battre six heures après l'occlusion définitive. La pression était encore d'environ 28 millimètres (fig. 5).

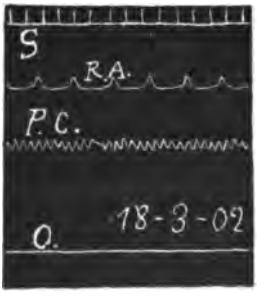


Fig. 5.

Tracé pris chez un lapin auquel on a lié les vaisseaux céphaliques (carotides et sous-clavières) depuis cinq heures et quart.

S. : Horloge à secondes. — R. A. : Respiration artificielle. — P. C. : Pression carotidienne.

Il est certain, d'après ce que nous avons dit antérieurement, que les centres de la moelle allongée sont détruits depuis plus de cinq heures et demie. Nous pouvons donc déduire de ce fait que, après la destruction des centres supérieurs, le cœur peut continuer à battre chez le lapin pendant un temps relativement long, à la condition, naturellement, d'entretenir la respiration artificielle et d'éviter le refroidissement.

Conclusions.

1° L'occlusion des gros troncs artériels partant de la crosse de l'aorte *peut* chez le lapin amener la paralysie des centres respiratoire et vaso-moteurs principaux.

2° Le centre respiratoire est atteint avant les centres vaso-moteurs principaux et une partie du centre respiratoire peut être paralysée alors qu'une autre agit encore.

3° Les centres vaso-moteurs principaux étant paralysés, les centres vaso-moteurs secondaires réagissent encore, mais plus faiblement, sous l'influence de l'asphyxie.

4° Le cœur peut continuer à battre un temps relativement long après la paralysie des centres de la moelle allongée.

ÉLECTION.

La Classe accédant au désir que lui a exprimé M. le lieutenant général Brialmont, procède, par scrutin secret, à son remplacement comme directeur pour l'année 1903.

Les suffrages se portent sur M. P. Mansion.

OUVRAGES PRÉSENTÉS.

Bambeke (*Charles Van*). Le mycélium de « Lepiota Meleagris » (Sow.) Sacc (Coccobotrys xylophylus [Fr.] Boud. et Pat.). Bruxelles, 1902; extr. in-4° (57 p. et 7 pl.).

Henry (*Louis*). Sur la fabrication et le prix actuels des composés éthyléniques. Bruxelles, 1902; extr. in-8° (10 p.).

BRUXELLES. *Commission de la* Belgica. Expédition antarctique belge. Résultats du voyage du *S. Y. Belgica*, en 1897-1899, sous le commandement de A. de Gerlache de Gomery. Rapports scientifiques :

Astronomie. Étude des chronomètres, 1re partie : Méthodes et conclusions; 2de partie : Journaux et calculs; par G. Lecointe. Anvers, 1901 (130 pp. et 1 pl., et 62 p. et 5 pl.).

Météorologie. Phénomènes optiques de l'atmosphère; par H. Arctowski. 1901 (47 p.).

Aurores australes (64 p. et 2 pl.).

Océanographie. Détermination de la densité de l'eau de mer; par J. Thoulet. 1901 (24 p. et 1 tableau).

Rapport sur les densités de l'eau de mer; par H. Arctowski et J Thoulet. 1901 (22 p. et 1 tableau).

Botanique et Zoologie. Mousses et coup d'œil sur la flore bryologique des terres magellaniques; par J. Cardot (48 p. et 14 pl.). — Hépatiques; par F. Stephani. 1901 (6 p.).

Spongiaires; par E. Topsent. 1901 (54 p. et 6 pl.).

Échinides et Ophiures; par R. Koehler. 1901 (42 p. et 8 pl.).

Brachiopodes; par L. Joubin. 1901 (11 p. et 2 pl.).

Seals; by G. Barrett-Hamilton. 1901 (20 p. et 1 pl.)

De Pauw (*L.-F.*). Notes sur les fouilles du charbonnage de Bernissart. Découverte, solidification et montage des Iguanodons. Bruxelles, 1902; in-8° (25 p.).

Bosmans (*H*). Histoire des mathématiques. Bruxelles, 1902; extr. in-8° (24 p.).

Doudou (*Ernest*). Les diptères spéléicoles ressuscités. Seraing, 1902; extr. in-8° (3 p.).

— Les chasseurs de rats. Liége, 1902; extr. in-8° (7 p.).

Vlaamsch natuur- en geneeskundig Congres. Handelingen van het vijfde Congres gehouden te Brugge in 1901; in-4°.

Club alpin belge. Bulletin, n° 27. 1902.

ALLEMAGNE ET AUTRICHE-HONGRIE.

VIENNE. *Kaiserl. Akademie der Wissenschaften*. Mathem.-naturw. Classe : Denkschriften, 69. und 73. Band. Sitzungsberichte für 1901, Jänner bis Juli. — Philosophische Classe : Sitzungsberichte, Band CLXIII.

— Mittheilungen der Erdbeben Commission, n°s 1-6.

BERLIN. *Reichs-Marine-Amt*. Bestimmung der Intensität der Schwerkraft auf 20 Stationen an der west-afrikanischen Küste von Rio del Rey bis Kapstadt. (M. Loesch.) Berlin, 1902; in-4°.

— *Kgl. preuss. Akademie der Wissenschaften*. Abhandlungen, 1901; in-4°.

HALLE. *Kaiserl. deutsche Akademie der Naturforscher*. Nova Acta, Bände LXXVII-LXXIX, 1901; in-4°.

GRATZ. *Naturwissenschaftlicher Verein*. Mittheilungen, 1900.

BRESLAU. *Schlesische Gesellschaft für vaterländische Cultur*. 78. Jahresbericht und Festgruss.

LÖCSE. *Karpathen-Verein*. Jahrbuch, XXIX. Jahrgang, 1902.

FRANCE.

Cavallo (*E.*). L'électricité déduite de l'expérience et ramenée au principe des travaux virtuels. Paris, 1902; pet. in-8° (91 p.).

Mendelssohn (*M.*). Les phénomènes électriques chez les êtres vivants. Paris, 1902; pet. in-8° (99 p.).

Imbert (*A.*). Mode de fonctionnement économique de l'organisme. Paris, 1902; pet. in-8° (97 p.).

Richard (*Jules*). Sur une nouvelle bouteille à recueillir l'eau de mer à des profondeurs quelconques. Paris, 1902; extr. in-4° (3 p.).

— Copépodes et Cladocères de l'île Borkum. Paris, 1898; extr. in-8° (3 p.).

— Sur le Muséum océanographique de Monaco. Berlin, 1899; extr. in-8° (3 p.).

— Campagne scientifique de la *Princesse Alice* en 1901. Paris, 1902; extr. in-8° (24 p.).

Paris. *Ministère de l'Intérieur et de l'Instruction publique.* Carte photographique du ciel. Zone + 1, feuilles 28, 30, 32, 49, 66, 73, 76, 80, 82, 106, 113 et 120; zone — 1, feuilles 51 et 76; zone + 3, feuilles 78, 87, 91, 107 et 111; zone + 5, feuilles 101 et 130; zone + 7, feuilles 86-88, 120, 129, 132, 134 et 135; zone + 9, feuilles 86-88, 104, 115 et 134; zone + 22, feuilles 9, 65, 81, 84, 88, 101, 104-109, 151, 155, 159, 166-168, 173 et 175; zone + 24, feuilles 76, 78, 97, 108, 122, 130, 135 et 174.

— *Académie des sciences.* Œuvres complètes d'Augustin Cauchy, 1899, 1re série, t. XII; 1900, 2e série, t. IV; 2 vol. in-4°.

— *Bulletin scientifique de la France* (Alfred Giard), 1901, t. XXXV.

— *Société zoologique.* Mémoires, t. XIV. Bulletin, t. XXVI.

Paris. *Bureau international des poids et mesures.* Travaux et Mémoires, tome XII. 1902; in-4°.

— Procès-verbaux, 1901.

Rouen. *Académie des sciences, belles-lettres et arts.* Précis analytique, 1900-1901.

— *Société des amis des sciences naturelles.* Bulletin, 1900.

—

ITALIE.

Piolti (*Gius.*). I manufatti litici del « Riparo sotto roccia » di Vayes (Val di Susa). Turin, 1902; extrait in-8° (18 p. et 1 pl.).

BRESCIA. *Ateneo.* Commentari per 1901.

TURIN. *Reale Accademia delle scienze.* Memorie, t. LI, 1902; in-4°.

—

PAYS DIVERS.

Burckhardt (*Fr.*). Zur Erinnerung an Tycho Brahé (1546-1601). Vortrag gehalten auf 23 Oktober. Bâle, 1901; in-8° (26 p.).

Doyle (*John*). Magnetical and declination in the Philippine Islands, brief notice of the same. Manille, 1901 ; in-8° (16 p. avec pl.).

Gautier (*R.*). Résumé météorologique de l'année 1900 pour Genève et le Grand Saint-Bernard. Genève, 1902; in-8° (104 p.).

— Observations météorologiques faites aux fortifications de Saint-Maurice pendant l'année 1900. Résumé. Genève, 1901 ; in-8° (38 p.).

MADRID. *Observatorio.* Observaciones durante los años 1898 y 1899.

COPENHAGUE. *Danish meteorological Institute.* Nautical-meteorological annual, 1902. In-4°.

UPSAL. *Observatoire de l'Université.* Bulletin mensuel, 1901. In-4°.

UTRECHT. *Genootschap van kunsten en wetenschappen.* Beschrijving van Bergeik, door P.-N. Panken. 1901.

ACADÉMIE ROYALE DE BELGIQUE

BULLETIN

DE LA

CLASSE DES SCIENCES

1902. — N° 7.

CLASSE DES SCIENCES.

Séance du 5 juillet 1902.

M. Éd. Van Beneden, directeur, président de l'Académie.

M. le chevalier Edmond Marchal, secrétaire perpétuel.

Sont présents : MM. G. Dewalque, Éd. Dupont, C. Malaise, F. Folie, F. Plateau, Ch. Van Bambeke, G. Van der Mensbrugghe, W. Spring, Louis Henry, P. De Heen, C. Le Paige, F. Terby, Ch. Lagrange, J. Deruyts, Léon Fredericq, J.-B.-V. Masius, J. Neuberg, A. Lancaster, A.-F. Renard, L. Errera, Julien Fraipont, *membres;* Ch. de la Vallée Poussin, *associé;* M. Delacre, Pol. Francotte, Paul Pelseneer et Émile Laurent, *correspondants.*

CORRESPONDANCE.

—

MM. le général Brialmont, Crépin et Mansion écrivent pour motiver leur absence.

M. Mansion exprime ses bien sincères remerciements pour l'honneur, dit-il, que ses confrères lui ont fait en le nommant directeur de la Classe pour l'année 1903. Il ajoute qu'il cherchera à remplir le mieux possible cette mission de confiance et, à cet effet, qu'il compte sur le concours de tous les membres.

— M. le Secrétaire perpétuel présente, au nom de la famille Deruyts, la brochure renfermant tous les discours prononcés lors des funérailles de François Deruyts, correspondant de la Classe. — Remerciements.

Sur le désir exprimé par la Classe, M. Le Paige accepte d'écrire la notice du défunt pour l'*Annuaire* de l'Académie.

— La Classe accepte le dépôt dans les archives de deux plis cachetés :

1° De M. Prosper Callebaut (Procédé de purification du maïs), adressé d'Alost, le 24 juin 1902;

2° De MM. A.-J.-J. Dr Vandevelde, directeur du laboratoire de la ville de Gand, et C.-E. Wasteels, répétiteur à l'Université de la même ville, billet remis le jour même de la séance.

— M. le Secrétaire perpétuel présente :

1° De la part de S. A. Mgr le Prince Albert de Monaco, le 21e fascicule des *Résultats des campagnes scientifiques accomplies sur son yacht;*

2° Au nom du Comité constitué dans le but d'offrir un hommage international à M. Berthelot, l'ouvrage : *1851-1901. Cinquantenaire scientifique de M. Berthelot.*

— Remerciements.

— M. le Ministre de l'Agriculture envoie, pour la Bibliothèque de l'Académie, un exemplaire de l'ouvrage : *Monographie agricole de la région des Polders.*

— M. le Ministre de l'Intérieur adresse le tome V du *Recueil de l'Institut botanique,* par L. Errera. — Remerciements.

— Hommages d'ouvrages :

Observations géologiques sur les îles volcaniques explorées par l'expédition du « Beagle » et notes sur la géologie de l'Australie et du Cap de Bonne-Espérance, par Ch. Darwin; traduit de l'anglais par A.-F. Renard;

Traces laissées par l'homme préhistorique sur le territoire de Seraing; par E. Doudou;

Contribution à l'étude de l'Iguanodon Bernissartensis. Essai de reconstitution de l'Iguanodon dans le milieu où il vivait; par L.-F. De Pauw;

Sur les mouvements sismiques et les perturbations magnétiques du commencement de mai à la station d'Uccle; par E. Lagrange;

Quatorze extraits sur des sujets divers de géologie et d'hydrologie; par E. Van den Broeck.

— La Classe renvoie à l'examen de MM. De Heen et Spring une note manuscrite intitulée : *Influence de la pression sur la décharge électrique dans les gaz;* par Alexandre de Hemptinne.

RAPPORTS.

—

Il est donné lecture du rapport de MM. Plateau et Pelseneer, sur une note de M. Charles Pottiez : *Contribution à l'étude des parasites des bouchons des vins en cave.* — Dépôt aux archives.

— Sur l'avis verbal de M. De Heen, la même décision est prise à l'égard d'une note de M. Achille Brachet : *Sur un front-view catadioptrique*, destiné principalement à l'observation des astres situés au zénith.

Étude pluviométrique sur le bassin de la Meuse ;
par D. Vanhove.

Rapport de M. A. Lancaster, premier commissaire.

« L'étude que nous soumet M. Vanhove est basée sur les observations pluviométriques recueillies pendant une période de quinze années, de 1881 à 1895. La moyenne pluviométrique de cette période est, pour la majeure partie du bassin de la Meuse, légèrement supérieure à la valeur normale. Dans la vallée de la Lesse et sur le plateau de la Baraque Michel, cette moyenne est, au contraire, légèrement inférieure à la normale.

Toutes les stations dont les relevés ont été utilisés par M. Vanhove — elles sont au nombre de 203 — ne possèdent pas quinze années d'observations. Ces séries incomplètes ont été ramenées à la période 1881-1895

par les méthodes habituelles, et avec tous les soins propres à assurer aux résultats le plus d'exactitude possible. De même, les relevés fournis par des pluviomètres placés à une hauteur dépassant sensiblement $1^{m},50$ au-dessus du sol, ont été réduits à cette dernière hauteur, d'après les données que nous avons publiées dans l'*Annuaire de l'Observatoire* pour 1884 (p. 175).

Des 203 stations dont l'auteur a utilisé les observations, 107 sont situées en Belgique. Ces observations ont été groupées par périodes quinquennales (1881-1885, 1886-1890, 1891-1895), dont les moyennes respectives et la moyenne générale ont été consignées dans un tableau indiquant, en outre, pour chaque station : l'altitude, la durée de la période d'observations et, le cas échéant, la station de comparaison pour la réduction à la période 1881-1895.

Afin de s'assurer de la concordance des moyennes pluviométriques de stations voisines, mais placées, les unes aux confins du bassin de la Meuse, les autres en dehors des limites de ce bassin, M. Vanhove a complété le tableau dont nous venons de parler par l'adjonction de 114 stations appartenant aux diverses régions hydrographiques limitrophes du bassin de la Meuse, et ces 114 stations supplémentaires ont été traitées de la même manière que les 203 stations fondamentales.

On arrive ainsi à un total de 317 stations pour lesquelles l'auteur a calculé les moyennes pluviométriques de la période 1881-1895.

Cette partie de l'étude de M. Vanhove — elle en constitue la base, d'ailleurs, — a exigé un labeur considérable, et nous nous empressons de dire qu'elle a été exécutée avec le soin le plus consciencieux.

L'auteur a reporté toutes les déterminations de son tableau sur une carte au 1 000 000e, au moyen de laquelle il a passé en revue les caractères pluviométriques de chacune des parties du bassin de la Meuse. Pour la partie belge de ce bassin, cette répartition est naturellement semblable à celle de notre *Carte pluviométrique de la Belgique* (in-plano, janvier 1895), à part quelques très légères différences, dues avant tout à la période d'observations considérée. Les parties française, allemande et hollandaise de la carte de M. Vanhove sont entièrement nouvelles, et l'ensemble constitue, au point de vue de l'étude hydrologique du bassin de la Meuse, un document précieux.

Nous n'examinerons pas en détail le régime pluviométrique de ce bassin. Nous renvoyons à cet effet à notre ouvrage : *La pluie en Belgique* (Bruxelles, 1894 ; in-8°) et au mémoire même de M. Vanhove.

Nous désirons cependant appeler l'attention sur les deux principales zones de précipitations très abondantes que présente le bassin, zones maxima qui toutes deux se trouvent en Belgique, et dont nous avons pu signaler l'existence il y a une vingtaine d'années déjà, grâce au réseau de postes pluviométriques installés à la fin de 1881 par le Service spécial de la Meuse, que le Gouvernement venait de créer (1).

Le premier de ces maxima occupe le plateau de

---

(1) C'est au Ministre des Travaux publics Ch. Sainctelette que l'on doit l'institution de ce service. Elle fut provoquée par la publication de notre article : *De la nécessité de créer en Belgique un ou plusieurs services hydrométriques,* inséré dans la revue Ciel et Terre au commencement de l'année 1881.

Recogne, au Sud-Ouest du Luxembourg. Le point culminant de ce plateau est à 500 mètres d'altitude et le total annuel de pluie y atteint 1200 millimètres.

Le second maximum comprend le plateau de la Baraque Michel, où le total annuel s'élève, au point culminant du plateau, c'est-à-dire à Botrange (695 mètres d'altitude), en Prusse, à près de 1500 millimètres. La station du Hockai, située sur notre territoire, à l'altitude de 537 mètres, indique un peu plus de 1300 millimètres.

Antérieurement à la création du Service de la Meuse, on ignorait complètement l'existence de pareils maxima de pluie en Belgique (1), — faute d'observations naturellement, — bien que l'on sût cependant, par les relevés effectués à l'étranger, et notamment en France, que, d'une manière générale, la pluie augmente avec l'altitude. On ne possédait qu'une indication pour notre pays à cet égard, fournie par les observations effectuées à Stavelot, de 1850 à 1860, par notre savant confrère M. Dewalque. La moyenne de ces observations, faites à l'altitude de

(1) Ceci nous remet en mémoire les discussions passionnées qu eurent lieu il y a vingt-cinq ans environ, lors de la présentation du projet dit « de l'Ourthe », pour l'alimentation de Bruxelles et d'autres villes en eau potable, les adversaires du projet prétendant qu'il tombait *moins* de pluie dans la haute Belgique que dans la partie basse du pays. Il est vrai de dire qu'en 1873, notre regretté Houzeau écrivait encore (*Patria Belgica*, t. I, p. 16) « que les pluies sont plus copieuses dans la basse Belgique qu'elles ne le sont sur les plateaux ardennais. » Et il ajoutait : « Il est probable que la diminution moyenne de la pluie tombée en un an est d'environ 3 à 4 centimètres pour 100 mètres d'élévation. » Or, il résulte de nos recherches que sur les versants directement exposés aux vents pluvieux, à chaque centaine de mètres d'élévation correspond une *augmentation* annuelle de précipitations d'environ 100 à 125 millimètres, suivant les régions.

280 mètres, avait donné une hauteur de précipitations de 936 millimètres (1), alors que durant la même période on notait seulement 715 millimètres à Bruxelles (alt. : 57 mètres) et 775 millimètres à Liége (alt. : 65 mètres).

Pour l'ensemble de tout le bassin de la Meuse, et pour la période 1881-1895, la hauteur moyenne annuelle de pluie est de 800 millimètres environ, ainsi qu'il résulte des déterminations de M. Vanhove.

Pour la partie belge du bassin, nous avons trouvé, en 1894 (*La pluie en Belgique*, p. 220, en note), une moyenne de 830 millimètres environ.

Ce sont les hauteurs comprises entre 700 et 800 millimètres qui embrassent le plus de superficie (924750 hectares). Les hauteurs supérieures à 1000 millimètres s'étendent sur un espace de 264750 hectares.

Pendant la période d'observations à laquelle s'est limité M. Vanhove, l'année 1882 a été très pluvieuse et l'année 1892 assez sèche.

Pour la première, la moyenne pluviométrique est montée à 1080 millimètres; pour la seconde, elle est descendue à 680 millimètres.

A l'aide de ces données sur les hauteurs moyenne, maximum et minimum de pluie dans le bassin de la Meuse, l'auteur a calculé le volume d'eau qui tombe sur ce bassin dans une année de pluviosité normale, et dans les années de très forte et de faible pluviosité. Il a tenu compte, à cet effet, — et la chose s'impose lorsqu'il s'agit de déterminations de ce genre, — des pertes qu'éprouvent

(1) La hauteur normale, d'après trente années d'observations, est de 980 millimètres.

les pluviomètres par mouillage des parois et de la différence que marquent deux pluviomètres installés, l'un à fleur de terre, c'est-à-dire dans les *vraies* conditions de mesure de la pluie, et l'autre à $1^m,50$ du sol, hauteur imposée par les Congrès internationaux de météorologie.

L'augmentation due à ces facteurs ayant été appliquée aux résultats des observations directes, M. Vanhove a trouvé, pour le volume d'eau reçu annuellement par le bassin de la Meuse :

31.333.612.500 mètres cubes.

Pour l'année 1882, très pluvieuse comme nous l'avons dit, le total est de

42.070.987.500 mètres cubes;

et pour l'année 1892, assez sèche, de

27.071.200.000 mètres cubes.

Ces évaluations sont les premières de l'espèce pour l'étendue entière du bassin de la Meuse (1). Il serait extrêmement désirable d'en posséder de semblables pour chacun des affluents du fleuve (2).

Ainsi que nous l'avons montré en 1894, et comme bien d'autres l'ont montré depuis, une grande corrélation

---

(1) M. l'ingénieur J. Hans a effectué des calculs du même genre, mais en prenant pour point de départ les différentes zones pluviales de la Belgique, et non les bassins hydrographiques. Les résultats de ces calculs sont consignés dans une note que contient le *Bulletin de la Société belge de Géologie*, t. IX, 1895, p. 77, sous le titre : La base de l'étude hydrologique de la Belgique. *Quelques résultats tirés de l'étude de la Carte pluviométrique de* M. A. Lancaster.

(2) Nous croyons utile de rappeler que nous avons donné, dans notre ouvrage : *La pluie en Belgique* (pp. 221 et 222), la hauteur moyenne des précipitations pour chacun de nos principaux bassins (au nombre de 35).

existe entre la carte pluviométrique et la carte hypsométrique d'un pays. C'est aussi par cette conclusion que se termine le mémoire de M. Vanhove : « Notre carte, dit-il, reflète nettement la carte orographique du bassin de la Meuse. Nous y constatons facilement la distinction entre la basse, la moyenne et la haute Belgique. La première reçoit de 600 à 700 millimètres de pluie par an, la seconde de 700 à 800 millimètres. Le pays peu élevé du nord-est de la France, qui fait suite aux Ardennes, reçoit de nouveau peu de pluie, et finalement, vers les sources du fleuve, aux approches des Monts Faucilles, la hauteur de pluie augmente quelque peu.

» En général, ce sont les proéminences du sol exposées au Sud-Ouest qui reçoivent le plus de pluie. Au Nord-Est de ces points, la hauteur de pluie diminue rapidement, et c'est au Nord-Est de la région la plus riche en pluie (Hockai, 1317 millimètres) que se trouve le minimum absolu (Düren, 600 millimètres environ). On voit d'une façon remarquable l'effet de ces hauteurs : elles arrêtent la plus grande partie de l'humidité atmosphérique, qui nous est amenée presque exclusivement par les vents d'Ouest à Sud-Ouest. »

Nous croyons pouvoir arrêter ici cette analyse de l'excellent travail de l'auteur, travail que nous avons examiné très attentivement. Le mémoire de M. Vanhove a été préparé avec méthode et avec toutes les précautions de détail que nécessitent des études de ce genre. Ses déductions sont sobres, son but ayant été plutôt de mettre à la disposition de tous ceux qui, de près ou de loin, s'occupent du régime de notre beau fleuve de l'Est, des matériaux sûrs, pouvant être mis en œuvre avec une absolue confiance.

Nous proposons bien volontiers l'insertion du travail de M. Vanhove dans le recueil des *Mémoires* in-4°, avec la carte qui l'accompagne. »

M. Renard, second commissaire, se rallie aux conclusions du premier rapporteur.

Ces conclusions sont adoptées par la Classe.

—

De la fibrinolyse dans les solutions salines;
par Hector Rulot.

Rapport de M. Masius, premier commissaire.

« Les travaux de Denis de Commercy, sur le sang, parus en 1838 et en 1859, ont attiré l'attention des physiologistes sur la dissolution de la fibrine dans les solutions de sels neutres. De nombreux travaux ont été publiés depuis sur cette question, et des interprétations diverses, basées sur les propriétés chimiques des substances protéiques trouvées dans les solutions salines de fibrine, ont été données du phénomène. Pour certains auteurs, la dissolution de la fibrine est due à une simple action physique; pour d'autres, au contraire, elle est le résultat d'une action fermentative. C'est pour élucider ces points que M. Rulot a pratiqué un grand nombre d'expériences qui font l'objet du travail soumis à la Classe.

Il s'est servi dans ses expériences de la fibrine pure (exempte de leucocytes), lavée et non lavée, de la fibrine avec leucocytes lavée et non lavée.

Dans une première série de recherches, il met à l'étuve à une température de 38° à 40°, dans des solutions salines, de la fibrine pure non lavée ainsi

qu'une petite quantité de fibrine non lavée avec leucocytes, qui sert d'échantillon témoin. L'azote des matières albuminoïdes contenues dans les solutions est dosé d'après un procédé décrit par l'auteur. Tandis que le dosage démontre dans l'échantillon de fibrine avec leucocytes la présence, en forte proportion, de substances albuminoïdes incoagulables, on ne décèle pas, dans les solutions salines avec fibrine sans leucocytes, d'azote provenant de matières albuminoïdes incoagulables.

Dans une autre série d'expériences la fibrine est débarrassée par lavage des substances albuminoïdes du sang entraînées lors de la formation de la fibrine : les matières albuminoïdes incoagulables ne se trouvent que dans les solutions salines contenant la fibrine avec leucocytes.

M. Rulot établit donc par ces expériences variées que sans leucocytes il ne se produit pas de matières albuminoïdes incoagulables, et qu'une simple dissolution physique ne peut expliquer la solubilité de la fibrine. Il faut pourtant ajouter que les liquides salins, dans lesquels ont séjourné un certain temps les fibrines pures lavées et non lavées, renferment en solution une certaine quantité de matières azotées qui ne proviennent pas des substances albuminoïdes solubles entraînées par la fibrine lors de la coagulation du fibrinogène. On doit admettre, dit M. Rulot, une dissolution physique faible et lente de la fibrine dans les solutions de sels neutres.

Il résulte aussi des expériences de l'auteur que les substances albuminoïdes incoagulables des solutions salines de fibrine sont dues à la peptonisation de celle-ci par l'action d'enzymes leucocytaires; qu'une certaine quantité de sels est nécessaire, qui agissent en désagrégeant les leucocytes et en mettant le ferment en liberté;

que la dissolution de la fibrine est un phénomène analogue à la peptonisation chloroformique.

L'étude de M. Rulot sur la fibrinolyse dans les solutions salines est des plus intéressantes ; les faits nouveaux qui y sont consignés sont établis sur des expériences nombreuses et rigoureuses.

J'ai l'honneur de proposer à la Classe l'impression du travail dans le Recueil des *Mémoires* in-8° de l'Académie. »

M. Fredericq, second commissaire, déclare se rallier à ces conclusions, qui sont adoptées par la Classe.

COMMUNICATIONS ET LECTURES.

Sur la concentration moléculaire des solutions d'albumine et de sels; par Léon Fredericq, membre de l'Académie.

Comment faut-il entendre la *concentration moléculaire* d'une solution contenant à la fois de l'albumine et un sel? Les molécules du sel doivent-elles être considérées comme réparties dans le *volume* total de la dissolution, ou seulement dans l'*eau* du dissolvant?

C'est la question que j'ai cherché à résoudre en prenant comme mesure de la concentration moléculaire, l'abaissement du point de congélation Δ de la solution. J'ai déterminé comparativement la valeur de Δ : 1° dans des mélanges de solutions d'albumine et de solutions salines; et 2° dans des mélanges de même proportion d'eau et de solutions salines.

J'ai constaté que lorsqu'on ajoute du chlorure ou du nitrate de sodium, ou de l'urée, à une solution d'ovalbu-

mine, l'abaissement du point de congélation qui en résulte, présente une valeur correspondant à la répartition des molécules du sel ou de l'urée, non dans le volume total de la solution, mais dans un volume plus petit. La différence correspond à peu près au volume occupé par les molécules d'albumine : c'est comme si le sel se dissolvait uniquement dans l'espace occupé par l'eau de la solution (1).

Voici le détail des expériences :

Premier essai d'orientation. — Du blanc d'œuf naturel est divisé aux ciseaux, battu et filtré. Son point de congélation Δ, déterminé au moyen de l'appareil de Beckman-Friedenthal, est de — 0°.44. Sa teneur en albumine est de 11 % (détermination au moyen du polarimètre Laurent, dans le tube de 5 centimètres, en admettant $\alpha[D] = -38°$).

On mesure 30 centimètres cubes de cette solution dans un cylindre gradué étroit, on y ajoute, à la pipette, 5 centimètres cubes d'une solution saturée de NaCl. On mélange intimement. Le point de congélation du mélange est — 3°.30. La part qui revient à la solution d'albumine primitive peut être évaluée à $\frac{6}{7} \times -0°.44 = -0°.37$. Celle du chlorure de sodium ajouté sera de 3°.30, diminué de 0°.37, ce qui fait — 2°.93.

Or un mélange de 30 centimètres cubes d'eau distillée,

---

(1) STARLING (*Journal of Physiology*, 1896, XXIV, p 319), filtrant 150 centimètres cubes de sérum sanguin à travers une cloison poreuse imprégnée de gélatine, sous une pression de 30 à 40 atmosphères, obtint au bout de vingt-quatre heures 75 centimètres cubes d'un filtrat clair, ne contenant que l'eau et les substances diffusibles du sérum, sans traces d'albuminoïdes. Ce filtrat avait sensiblement le même point de congélation Δ que le sérum primitif. Ce résultat cadre tout à fait avec ceux de mes essais.

mesurés dans le même cylindre, et additionnés de 5 centimètres cubes de solution saturée de NaCl, mesurée de la même façon, avec la même pipette, ne donne comme valeur de Δ que — 2°.63 (au lieu de — 2°.93).

2°.63 et 2°.93 sont à peu près en raison inverse des volumes dans lesquels sont censés dissous les 5 centimètres cubes de NaCl des deux solutions, dans l'hypothèse que le volume occupé par l'albumine ne compte pas et que le sel ne s'est dissous que dans l'eau de la solution albumineuse (1).

Essais avec des solutions concentrées d'albumine pure. — Le blanc d'œuf est purifié par dialyse prolongée, vis-à-vis d'eau distillée, chloroformée, puis concentré, par évaporation spontanée, dans de grandes assiettes plates. On détermine la valeur de Δ, qui est très faible (respectivement — 0°.08, — 0°.31, — 0°.07, — 0°.12, — 0°,08, — 0°.12, — 0°.09 dans les essais du tableau de la page 441). On en a tenu compte pour corriger les valeurs de Δ de la colonne *d* du tableau.

On mesure chaque fois dans le même cylindre, 25 centimètres cubes de solution albumineuse filtrée, à laquelle on ajoute 5 centimètres cubes de solution saturée de NaCl ou de $NaNO^3$, ou d'une solution concentrée (36 °/₀) d'urée. On fait de même chaque fois un mélange d'eau distillée et de solution saline ou uréique, dans les mêmes proportions volumétriques, et l'on compare les points de congélation. La détermination polarimétrique de la teneur en albumine est faite chaque fois, non dans la solution primitive, mais dans la solution après addition de sel ou d'urée.

---

(1) On suppose que la valeur de Δ d'une solution de NaCl est proportionnelle à sa concentration, ce qui est à peu près exact dans les limites des expériences exécutées ici.

Tous les chiffres sont réunis dans le tableau de la page suivante : La colonne *c* indique la quantité d'eau que l'on peut admettre dans 100 centimètres cubes de solution pure d'albumine, en prenant pour point de départ les densités ou poids de 100 centimètres cubes de la colonne *b*. Les valeurs de la colonne *b* sont empruntées au *Chemiker Kalender* de 1899, page 245.

Ainsi, une solution d'albumine pure à 21 % a une densité de 105, c'est-à-dire que 100 centimètres cubes de cette solution pèsent 105 grammes; ils contiennent 21 grammes d'albumine, et par conséquent 105 — 21 = 84 grammes ou centimètres cubes d'eau. Les nombres de la colonne *e* sont obtenus en divisant ceux de la colonne *f* par ceux de la colonne *c*.

La concordance entre les nombres observés pour la valeur de Δ de la colonne *d* et ceux de la colonne *e*, calculés d'après l'hypothèse mentionnée plus haut, est satisfaisante.

Applications. — *A*. Si l'on veut calculer la part qui revient aux substances minérales d'un liquide albumineux (le sérum sanguin par exemple) dans la concentration moléculaire totale (mesurée par la valeur de Δ), on desséchera un certain volume du liquide, on incinérera le résidu et l'on redissoudra les cendres dans un volume d'eau égal, non au volume total du liquide albumineux employé, mais seulement au volume de l'eau contenue dans le liquide albumineux. C'est dans la solution ainsi obtenue que l'on déterminera la valeur de Δ (1).

---

(1) Dastre propose au contraire de redissoudre les cendres du sérum dans un volume d'eau égal au volume du sérum employé, lorsqu'on veut déterminer la part qui revient aux sels dans la valeur de Δ du sérum. (Article *Cryoscopie*, p. 678, t. I du *Traité de physique biologique* de d'Arsonval, Gariel, Chauveau et Marey. Paris, 1901.)

Numéro d'ordre.	*a* Richesse en albumine.	*b* Poids de 100 cc. de solution pure d'albumine.	*c* Eau dans 100 cc. de solution pure d'albumine ($b - a$).	*d* Δ observé dans le mélange d'albumine et de sel (part du sel) après défalcation de la part de l'albumine.	*e* Δ calculé, en supposant les valeurs de la colonne *f* rapportées aux volumes d'eau de la colonne *c* $\left(\frac{f}{c}\right)$.	*f* Δ observé dans le mélange d'eau et de sel (ou d'urée).	*g* Substance employée.
		grammes.	centimètres cubes.				
1	17 %	104.5	87.5	3°54	3°57	3°13	NaCl.
2	21	105	84	3.91	3.84	3.21	NaCl
3	17	104.5	87.5	3.66	3.60	3.15	NaCl.
4	29	107.5	78.5	4.22	4.0	3.15	NaCl.
5	23	105.5	82.5	4.72	4.76	3.93	$NaNO^3$.
6	26	106.5	80.5	2.14	2.25	1.82	Urée.
7	20.5	105	84.5	2.08	2.21	1.87	Urée.

B. Deux solutions salines, *a* et *b*, dont l'une, *a*, contient de l'albumine, pourront présenter la même concentration moléculaire et se trouver en équilibre osmotique, quoique la solution albumineuse *a* contienne, dans le même volume, moins de sel que la solution *b*. Le cas se présente pour le sang de beaucoup d'invertébrés marins, qui sont isotoniques par rapport à l'eau de mer (même valeur de Δ), quoiqu'ils contiennent notablement moins de sels dissous que l'eau de mer. Cette faible teneur en sel se maintient dans le sang du crabe, du homard, du poulpe, que l'on dialyse pendant plusieurs jours dans un boyau de papier parchemin, suspendu dans de l'eau de mer constamment renouvelée.

Appendice. — Les traités classiques de physico-chimie [Nernst, Ostwald, Hamburger, etc.] ont plusieurs façons d'évaluer la concentration moléculaire d'une solution.

Quand il s'agit d'établir la proportionnalité qui existe entre la *pression osmotique* d'une solution et sa *concentration moléculaire*, cette dernière est généralement évaluée d'après le nombre de grammes-molécules contenus dans un certain *volume* de solution (concentration moléculaire calculée selon Arrhénius) (1).

La formule PV = 22.34 atmosphères à 0° est applicable, dans ce cas, aux solutions, comme elle l'est aux

(1) H.-J. Hamburger, *Osmotischer Druck und Ionenlehre*. Wiesbaden, 1902, p. 5. « Ein Gramm-Molekül jedes Gases, bei 0° auf ein Volum von 22.34 Liter gebracht, übt einen Druck von 760 Mm. Quecksilber aus... Ein Gramm-Molekül eines jeden Stoffes, aufgelöst in Wasser zu 22.34 Liter, übt bei 0° einen osmotischen Druck von 760 Mm. Quecksilber aus. »

gaz. V est le *volume* en litres contenant 1 gramme-molécule de substance, soit à l'état gazeux, soit à l'état de dissolution. P est la pression (gazeuse ou osmotique). Si V = 1 litre, P devient égal à 22.34 atmosphères.

Mais la concentration moléculaire d'une solution est également proportionnelle à l'abaissement de son point de congélation.

La solution qui contient 1 gramme-molécule pour 1,000 présente un abaissement Δ de 1°,85, en supposant qu'il n'y ait pas de dissociation électrolytique. Une solution contenant *m* grammes pour 1,000 d'une substance à poids moléculaire égal à M aura donc un abaissement $\Delta = \frac{m}{M} \times 1°,85$.

Or, dès qu'il s'agit de cryoscopie, les mêmes auteurs (1) donnent une signification différente au terme de *concentration moléculaire*. Cette concentration est représentée cette fois par le nombre de grammes-molécules que l'on a ajoutés à 1,000 grammes d'eau (concentration moléculaire calculée selon Raoult) pour faire la solution (et non par le nombre de grammes-molécules contenus dans 1,000 centimètres cubes de solution).

1 gramme-molécule d'urée (60 grammes d'urée) contenu dans 1 litre de solution (Arrhénius) représente évidemment une solution plus concentrée que celle que

---

(1) H.-J. Hamburger, p. 11. « Wägt man nun von einer Substanz ein Gramm-Molekül (das Molekulargewicht ausgedrükt in Grammen) ab und löst dasselbe in 1 Liter Wasser, so ist die Gefrierpunktserniedrigung 1°,85, wenn keine Dissociation in Ionen stattfindet, wie das z. B. bei Zucker der Fall ist », et p. 14... « denn 1°,85 ist die Depression, welche durch jedes (Gramm) Molekül oder Ion herbeigeführt wird, das in 1,000 Gr. (1 Liter) Wasser und nicht in 1 Liter der Lösung aufgelöst enthalten ist ».

l'on obtient en ajoutant 1 gramme-molécule d'urée (60 grammes d'urée) à 1,000 grammes d'eau (Raoult).

La différence est peu marquée quand il s'agit de solutions très diluées, comme celles sur lesquelles Raoult et d'autres ont expérimenté. Cependant il y a quelque chose d'incorrect à calculer la concentration moléculaire de deux façons différentes, suivant qu'il s'agit de pression osmotique ou de température de congélation.

Il est clair qu'il faudrait adopter dans les deux cas la même façon d'évaluer la concentration moléculaire, sous peine de renoncer à la relation bien connue qui existe entre la pression osmotique d'une solution et son point de congélation.

Une pression osmotique P de 22.34 atmosphères à 0° correspond à un abaissement du point de congélation Δ de 1°,85.

D'une façon générale à 0° :

$$P^{Atm} = \frac{22.34}{1\ 85} \times \Delta = 12.07 \times \Delta.$$

Si cette relation entre P et Δ est exacte, il est impossible d'admettre que P et Δ dépendent de deux valeurs différentes, l'une, P, du nombre de grammes-molécules contenus dans un volume (1 litre de solution), l'autre, Δ, du nombre de grammes-molécules correspondant à un poids (1,000 grammes) de dissolvant. Car il n'y a pas proportionnalité entre ces deux valeurs; elles sont très voisines pour les solutions diluées de corps à poids moléculaire peu élevé, mais très différentes pour les solutions concentrées de corps à poids moléculaire élevé.

—

Observations au sujet de l'action des alcools sur les éthers composés; par Louis Henry, membre de l'Académie.

L'Académie a admis, depuis quelques années, pour l'un de ses concours de 1902, la question suivante :

Compléter par de nouvelles recherches nos connaissances concernant l'action des alcools sur les éthers composés.

La question correspondante, dans le domaine de la chimie minérale, l'action des bases sur les sels, est depuis longtemps à l'ordre du jour; elle a suscité des travaux nombreux, dont certains constituent des documents scientifiques de la plus haute valeur. Transportée dans le domaine singulièrement plus étendu, immense et presque sans limites, de la chimie organique, cette question, en y devenant celle de l'action des alcools sur les éthers composés, prend une extension considérable. Et de plus, quoique restant la même au fond, elle change d'allures et d'aspect extérieur quand on l'envisage dans les réactions qui la constituent, de toute la différence qui existe entre ses facteurs dans les deux parties de la chimie, les bases et les sels d'une part, les alcools et les éthers d'autre part. Pour être résolue d'une manière satisfaisante dans ses points fondamentaux, la question de l'action des alcools sur les éthers nécessitera, selon moi, plus encore que celle de l'action des bases sur les sels, des travaux nombreux et d'un genre plus délicat, sinon plus difficile. Le haut intérêt que présenteront certainement les conclusions générales à déduire de ces recherches, compensera généreusement, j'en ai la con-

fiance, la peine de ceux qui les auront courageusement entreprises.

Pour arriver à connaître les équilibres, divers selon les circonstances, pouvant exister entre les facteurs de réactions du genre de celles des alcools sur les éthers, des déterminations qualitatives et quantitatives, nombreuses et variées, minutieuses et précises, devront être réalisées. Je n'ai pas l'intention, pour diverses raisons, de me livrer, moi personnellement, à ce genre d'études expérimentales. Si je viens aujourd'hui m'occuper de cette grande question de la statique et de la dynamique des combinaisons carbonées, c'est dans le but d'en faire ressortir, autant que je le puis, l'intérêt et l'importance, d'abord au point de vue doctrinal par l'exposé de certaines considérations générales qui me semblent devoir en diriger l'examen, ensuite et surtout au point de vue pratique par l'exposé de faits constatés dans le cours de mes études personnelles ou constatés par d'autres et déjà connus, mais peu remarqués et, sinon oubliés, restés jusqu'ici sans explication, à l'état de données purement empiriques.

Dans ces conditions, je puis m'abstenir de faire l'historique de cette question dans les recherches, si dignes d'attention, auxquelles elle a déjà donné lieu, à diverses reprises, dans le passé. Je ne veux cependant pas omettre de rappeler ici quelques noms qui s'y rattachent d'une manière spéciale : celui d'Alex. Williamson (*) d'abord, qui, par sa théorie de la formation sulfurique de l'éther, en 1851, me paraît être l'introducteur de cette question dans le domaine de la chimie organique; ceux de

(*) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXVII, p. 37.

MM. Friedel et Crafts (*), qui, en 1863, l'ont remise plus explicitement à l'ordre du jour, dans le cours de leurs recherches sur les éthers siliciques; enfin et surtout celui d'un chimiste italien, M. G. Bertoni, dont les belles études concernant l'action des alcools sur divers éthers nitreux, publiées en 1882 et dans les années qui suivirent (**), constituent un chapitre d'une importance capitale, au point de vue de la doctrine et au point de vue expérimental, dans ce genre de réactions.

S'il fallait légitimer davantage encore mon intervention dans l'étude d'une question posée par moi-même, je dirais enfin que le concours dont elle fait partie est à la veille de se clore. Je n'ai donc pas à craindre d'avoir diminué l'étendue du champ offert aux laborieuses investigations des chimistes.

PREMIÈRE PARTIE.

Quelques cas intéressants au point de vue pratique de l'action des alcools sur les éthers composés.

Au point de vue pratique, la réaction des alcools sur les éthers composés peut servir à préparer d'une manière avantageuse :

a) Soit des alcools à l'état de liberté;

b) Soit certains éthers composés.

(*) *Bulletin de la Société chimique de Paris*, année 1863, p. 598.

(**) Voir le mémoire d'ensemble de M. Bertoni : *Nouvelles recherches sur l'éthérification par double décomposition* dans les ARCHIVES DES SCIENCES PHYSIQUES ET NATURELLES, t. XV (3), p. 27, année 1886, et t. XXI, p. 309, année 1889. — Voir aussi le *Neues Handwörterbuch der Chemie* de FEHLING, t. VI, article *Salpetrigsäure Ester*, p. 1178, année 1897.

1° Préparation d'alcools.

A. — *Acétol; acétyl-carbinol ou alcool pyruvique*

$$H_3C - CO - CH_2(OH).$$

J'ai fait connaître, en 1872 (*), l'éther acétique de cet alcool, $H_3C - CO - CH_2(C_2H_3O_2)$, que j'ai appelé alors *acétate pyruvique*. C'était le produit de l'action de l'*acétone monochlorée* $CH_3 - CO - CH_2Cl$ sur l'acétate potassique, au sein de l'alcool ordinaire. Mon but était d'arriver ainsi à l'*alcool pyruvique* lui-même $CH_3 - CO - CH_2 (OH)$, le plus simple des *alcools acétoniques*, classe de corps qui ne comptait pas de représentant à cette époque, du moins dans le groupe aliphatique. Je ne suis pas parvenu, à cette époque, à réaliser la transformation de cet acétate en son alcool, de manière à pouvoir isoler celui-ci, ni par l'action de l'eau, ni par l'action des bases minérales, ni par l'action de l'ammoniaque. C'est longtemps plus tard, en 1891, que W.-H. Perkin Jun. (**), est parvenu à isoler l'*acétol* en décomposant son *acétate* au sein de l'eau, en présence du carbonate de baryte.

J'ai réussi, dans ces derniers temps, à préparer ce composé intéressant d'une manière plus avantageuse et sans difficulté, par la réaction de l'*alcool méthylique* $H_3C - OH$ sur le *formiate pyruvique* $H_3C - CO - CH_2 (CHO_2)$.

Il suffit de chauffer, en vase clos, pendant quelques

(*) *Bulletin de la Société chimique de Berlin*, t. V, p. 966.

(**) *Chem. Soc.*, t. LIX, p. 791.

heures, au bain d'eau, un mélange de ces deux corps, où prédomine l'alcool méthylique. Le rapprochement des points d'ébullition des divers composés en présence dans ces circonstances démontre la nécessité d'opérer en vase clos et fait prévoir la facilité de leur séparation par la distillation fractionnée.

Avant la réaction :

$H_3C - OH$	Éb.	66°
$H_3C - CO - CH_2(CHO_2)$	—	168°-170°.

Après la réaction :

$H_3C - CHO_2$	Éb.	32°
$H_3C - OH$	—	66°
$H_3C - CO - CH_2(OH)$	—	146°-147°.

Voici le détail d'une opération :

32 grammes de *formiate pyruvique* $H_3C\text{-}CO\text{-}CH_2(CHO_2)$ mélangés à 55 grammes d'alcool méthylique sec, où ils se dissolvent, — ce qui représente un peu plus que 5 molécules, — ont été chauffés pendant une bonne dizaine d'heures, dans une ampoule de Wurtz, au bain d'eau. Soumis à la distillation, le liquide commence à passer vers 40°; tout a distillé avant 160°. Quelques rectifications, dans un appareil à colonnes fournissent un produit bouillant à 146°-147°, sous la pression de 750 millimètres, toute la colonne mercurielle dans la vapeur.

Le rendement de l'opération est d'au moins 50 °/₀.

La densité de la vapeur de l'alcool pyruvique $CH_3 - CO - CH_2(OH)$,ainsi formé a été trouvée égale à 2.59;

la densité calculée est 2.56, celle du formiate $CH_3 - CO - CH_2 (CHO_2)$ dont il dérive est 3.52.

Je tiens à constater qu'il se forme dans ces conditions, et en des quantités relativement notables, un produit solide cristallin, fusible à 130° et bouillant à 196°. Je le regarde comme l'éther simple $H_3C - CO - CH_2 - O - CH_2 - CO - CH_3$ de l'*acétol*, produit dans ces circonstances (*).

Je tiens à constater, à l'occasion de ce mode de préparation de l'*acétol*, deux faits :

1° l'inertie relative de l'alcool ordinaire sur le *formiate pyruvique* dans les conditions indiquées plus haut;

2° l'inertie des alcools *méthylique* et *éthylique* sur l'*acétate pyruvique* $H_3C - CO - CH_2 - (C_2H_3O_2)$ dans les mêmes conditions.

On a dans cette réaction de l'*alcool méthylique* sur le *formiate pyruvique* un excellent exemple d'expulsion

---

(*) Le *formiate acétolique* $H_3C-CO-CH_2(CHO_2)$ se fait aisément, comme d'ailleurs les autres éthers de l'*acétol*, par la réaction à chaud de l'*acétone monochlorée* $H_3C-CO-CH_2Cl$ sur le formiate potassique, en présence d'un peu d'acide formique. La réaction est rapide, moins cependant qu'avec les sels potassiques des acides gras polycarbonés. Après deux heures d'ébullition, la réaction est terminée et le sel transformé en une masse semi-solide volumineuse. On distille au bain d'air (appareil Altmann), sous pression raréfiée. On retire aisément, par quelques rectifications du liquide brut distillé, un produit passant fixe à 168°-170° sous la pression de 767 millimètres.

Le *formiate acétolique* $CH_3-CO-CH_2(CHO_2)$ constitue un liquide incolore, d'une faible odeur acétonique, d'une saveur amère et piquante, soluble dans l'eau, d'où il n'est pas expulsé par le *carbonate* bipotassique.

Je m'occuperai de cet éther et d'autres correspondant aux acides gras polycarbonés ainsi que du produit solide formé dans la préparation de l'*acétol*, dans le mémoire que je prépare sur l'alcool pyruvique et ses dérivés.

d'un alcool faible par un alcool fort de capacité de combinaison équivalente. A la vérité, l'intensité du caractère *alcool* dans l'acétol $H_3C - CO - CH_2(OH)$ n'a pas été déterminée jusqu'ici, mais on peut affirmer qu'elle est considérablement inférieure à celle de l'alcool méthylique, l'alcool *par excellence*. Elle doit être plus faible encore que celle de l'alcool propylique primaire $CH_3 - CH_2 - CH_2(OH)$, son correspondant; le voisinage du composant $> CO$ rapproche déjà le composant $H_2C - OH$ du composant *acide* proprement dit $OC - OH$, comme le fait penser l'intensité réactionnelle de l'acétone monochlorée vis-à-vis des sels à métal alcalin des acides gras. Sous ce rapport, il y a une grande différence entre le chlorure de propyle $H_3C - CH_2 - CH_2Cl$ et l'*acétone monochlorée* $H_3C - CO - CH_2Cl$, laquelle se rapproche d'un véritable *chlorure acide* et notamment de $H_3C - CH_2 - COCl$. On sait d'ailleurs, par les mesures précises de M. Menschutkin, que l'alcool propylique normal est déjà beaucoup au-dessous de l'alcool méthylique.

Vitesse d'éthérification par $(CH_3 - CO)_2O$.

Alcool méthylique $H_3C - OH$	100.0
Alcool propylique $H_3C - CH_2 - CH_2(OH)$	42.9

B. — *Glycide* $(HO)\,CH_2 - \underbrace{CH - CH_2}_{O}$.

Une observation précieuse à consigner ici, c'est la production virtuelle du *glycide* $(HO)\,CH_2 - \underbrace{CH - CH_2}_{O}$ par

M. von Richter (*). Cette réaction remonte à 1877. Les détails en sont indiqués avec précision.

Ayant constaté l'inertie de l'épichlorhydrine $\underset{O}{H_2C - CH_2} - CH_2Cl$ sur l'acétate sodique seul, M. von Richter fit réagir ces deux corps au sein d'un dissolvant commun, l'alcool éthylique anhydre, dans le but d'obtenir l'acétate du glycide $\underset{O}{H_2C - CH} - CH_2$ $(C_2H_3O_2)$. Ce mélange, équimoléculaire, fut chauffé au bain d'eau pendant longtemps, dans un appareil à reflux. Il se produisit à la vérité du chlorure de sodium, mais au lieu d'*acétate de glycide*, on obtint de l'*acétate d'éthyle*, précisément en la quantité correspondante à la quantité de l'acétate sodique employé. Avec une quantité d'alcool équivalente seulement à la quantité de ce sel, le résultat fut le même. C'est le glycide lui-même $\underset{O}{CH_2 - CH} - CH_2(OH)$ qui se forma dans ces circonstances, du moins d'une manière virtuelle, en réalité ses produits de condensation et notamment le *diglycide* $(C_5H_6O_2)_2$ de Lourenço (**).

Si l'on tient compte de l'inertie de l'alcool éthylique sur l'épichlorhydrine dans ces conditions, on ne peut pas douter que la formation de l'acétate d'éthyle ne soit le résultat de l'action de l'alcool sur l'acétate du glycide.

M. von Richter fait la remarque importante que l'emploi d'un autre dissolvant que l'alcool, tel que l'éther $(C_2H_5)O$ ou l'acétate d'éthyle $(C_2H_5)C_2H_3O_2$, ne donne lieu à aucune réaction.

(*) *Bulletin de la Société chimique de Berlin*, t. X, p. 682.

(**) *Comptes rendus*, t. LII, p. 359 (1861).

C. — *Anhydrides d'acides et alcools.*

La *préparation méthylique* de l'*acétol* que je viens d'exposer m'amène à parler des *anhydrides acides* dans leurs rapports avec les alcools.

Le voisinage de l'oxygène du composant CO diminue dans l'*acétol* $H_3C - CO - CH_2(OH)$ l'intensité du caractère alcool dans le composant $H_2C - OH$ de l'alcool propylique $CH_3 - CH_2 - CH_2(OH)$. Il est évident que cette influence est d'autant plus puissante que les radicaux O et - OH sont plus rapprochés l'un de l'autre. Ce maximum de rapprochement est atteint alors que ces radicaux sont fixés sur le même atome de carbone, pour constituer le composant $- C < \begin{matrix} O \\ OH \end{matrix}$. La dépression du caractère alcool est telle, dans ces conditions, que l'hydroxyle a changé de signe, et de positif est devenu négatif; en un mot, le composant OC - OH est le composant acide lui-même.

$H_2C - OH$	$H_2C - OH$	$OC - OH$
|	|	|
CH_2	CO	CH_2
|	|	|
CH_3	CH_3	CH_3
Alcool fort.	Alcool faible.	Acide propionique.

Les éthers formiques correspondants sont respectivement :

$H_2C - O - (CHO)$	$H_2C - O - (CHO)$	$OC - O - (CHO)$
|	|	|
CH_2	CO	CH_2
|	|	|
CH_3	CH_3	CH_3.

On a reconnu l'*anhydride formo-propionique* de M. Béhal dans le troisième de ces corps.

. Je n'ai pas déterminé comment se comporte le formiate de propyle vis-à-vis de l'alcool méthylique. Des rapports d'intensité alcoolique existant entre cet alcool et l'alcool propylique

$H_3C - OH$	100.0
$H_3C - H_2C - H_2C - OH$	42.9,

on peut prévoir l'expulsion de celui-ci, mais avec plus de difficulté que l'*acétol* $H_3C - CO - CH_2(OH)$ dans les mêmes conditions.

Ce que l'on sait expérimentalement, c'est l'énergie relative avec laquelle le formiate propionique, formiate d'alcool au minimum d'intensité ou formiate d'acide, réagit avec l'alcool méthylique

$$(H_3C - CH_2 - CO) - O - CHO \quad + \quad (HO)CH_3,$$

d'où

$$H_3C - CH_2 - CO(OH) \quad + \quad (H_3C - O)CHO.$$

Expulsion de l'acide propionique et formation de *formiate de méthyle*.

Les anhydrides des acides gras, simples ou mixtes, sont assimilables aux éthers; ce sont les éthers des acides gras, considérés en tant qu'alcools, renfermant comme ceux-ci le groupement *carbo-hydroxylé* HO - C. Il n'est pas d'alcool proprement dit qui ne soit davantage alcool qu'un acide, et dans le groupe des acides gras, C_nH_{2n+1} - CO(OH), le caractère acide est d'autant plus accentué que le composant *carboxyle* - CO(OH) représente une fraction plus considérable du poids de la molécule totale, c'est-à-dire que celui-ci est moins élevé. Cela étant, on

s'explique l'*intensité* et la *direction* de la réaction des alcools sur les anhydrides acides :

a) Au cas des anhydrides *simples*, la moitié de l'acide apparaît à l'état de liberté, l'autre moitié à l'état d'éther.

$$\left.\begin{matrix} H_3C - CO \\ H_3C - CO \end{matrix}\right\} O + HOC_2H_5 = \begin{matrix} H_3C - CO(OH) \\ H_3C - CO(OC_2H_5). \end{matrix}$$

b) Au cas d'anhydrides *mixtes*, l'acide le moins carboné apparaît à l'état d'éther, l'acide le plus carboné est expulsé à l'état de liberté.

$$\left.\begin{matrix} H - CO \\ H_3C - CO \end{matrix}\right\} O + HOC_2H_5 = \begin{matrix} H_3C - CO(OH) \\ H - CO(OC_2H_5) \end{matrix}$$

$$\left.\begin{matrix} H_3C - CO \\ H_5C_6 - CO \end{matrix}\right\} O + HOC_2H_5 = \begin{matrix} H_5C_6 - CO(OH) \\ H_3C - CO(OC_2H_5). \end{matrix}$$

Les anhydrides mixtes correspondant à l'acide formique se faisant aisément, M. Béhal a pu produire avantageusement par cette voie divers éthers formiques encore inconnus. C'est une méthode commode de préparation de cette classe de composés (*).

(*) Gerhardt, l'auteur des anhydrides acides, ne paraît pas s'être occupé, du moins d'une manière attentive, de l'action des alcools sur cette classe de corps. Dans son grand mémoire de 1853, où il fait connaître l'anhydride acéto-benzoïque $(C_6H_5\text{-}CO)O\text{-}(CO\text{-}CH_3)$ [1], il ne parle pas de l'action de l'alcool sur ce composé. Voir au sujet de cette question les divers mémoires de M. Béhal, soit dans les *Comptes rendus*, soit dans les *Bulletins de la Société chimique de Paris*, t. XXIII, pp. 80 et 751, année 1900.

[1] *Annales de chimie et de physique*, t. XXXVII (3), p. 308.

D. — *Préparation des monochlorhydrine, bromhydrine et iodhydrine éthyléniques* $(HO)CH_2-CH_2Cl$, $(HO)CH_2-CH_2Br$ *et* $(HO)CH_2-CH_2I$.

Je m'occuperai d'abord de la *monobromhydrine* $(HO)CH_2-CH_2Br$.

On sait combien ce composé était autrefois difficile à obtenir; aussi, jusqu'à la fin de l'an dernier, ne figurait-il pas dans les catalogues des maisons qui s'occupent de la fabrication des produits chimiques scientifiques.

L'action directe de l'acide bromhydrique sur le glycol que j'ai mis en œuvre, en 1872 (*), offre un grave inconvénient : c'est qu'à l'inverse de l'acide chlorhydrique dont l'action sur le glycol est limitée, dans les conditions ordinaires, à la formation du dérivé monoacide, l'acide bromhydrique, dont le pouvoir éthérifiant est plus intense et plus considérable, peut déterminer une éthérification totale. On n'évite la formation du bibromure d'éthylène, dans ces circonstances, qu'en maintenant le glycol en excès, en présence de l'acide HBr; de là des difficultés dans la purification du produit monobromhydrique $(HO)CH_2-CH_2Br$ obtenu.

En 1876, M. E. Demole (**) a proposé l'action du tribromure de phosphore sur le glycol pour arriver à la monobromhydrine : $PBr_3 + 3\,C_2H_4(OH)_2$. On sait quels inconvénients caractérisent d'ordinaire la réaction violente et, ici tout particulièrement, de l'action de ce composé phosphoré sur les alcools. L'élévation du

(*) *Annales de chimie et de physique*, t. XXVII (4), p. 250.
(**) *Bulletin de la Société chimique de Berlin*, t. IX, p. 48.

point d'ébullition de la monobromhydrine, vers 150°, entraîne même certains dangers à la fin de la distillation du produit brut de la réaction.

J'ai trouvé dans la réaction de l'alcool méthylique sur la *bromo-acétine* éthylénique une méthode aussi commode qu'avantageuse pour obtenir ce composé si important dans l'ordre des composés éthyléniques. Je me bornerai à rappeler succinctement quelques faits déjà connus.

J'ai fait voir précédemment avec quelle facilité l'acide bromhydrique gazeux transforme la diacétine éthylénique $C_2H_4(C_2H_3O_2)_2$ en *bromo-acétate d'éthylène* $BrCH_2-CH_2(C_2H_3O_2)$. Celui-ci, chauffé au bain d'eau, dans un appareil à reflux, avec deux ou trois molécules d'alcool méthylique anhydre, se transforme en acétate de méthyle et en *monobromhydrine éthylénique*. Le rapprochement des points d'ébullition des corps en présence indique combien leur séparation par la distillation doit être et, en fait, est aisée.

$H_3C-CO(OCH_3)$	Éb.	54°
H_3C-OH	—	66°
$(HO)CH_2-CH_2Br$	—	148°-150°.

Le rendement de l'opération approche de l'intégralité (*).

La transformation de la *diacétine éthylénique* en *chloro-acétine* $ClCH_2-CH_2-(C_2H_3O_2)$ par l'acide HCl gaz est moins aisée, ce gaz étant moins réactionnel que l'acide HBr gazeux. Mais la transformation de la *monochloro-*

(*) Voir mon travail : *Sur quelques dérivés éthyléniques* (BULL. DE L'ACAD. ROY. DE BELGIQUE [Classe des sciences], 1901, pp. 236 et suiv.).

acétine éthylénique en *glycol monochlorhydrique* $ClCH_2$ $-CH_2(OH)$ par l'alcool méthylique se fait dans les mêmes conditions.

Entre la *monochlorhydrine éthylénique* et l'alcool méthylique, il y a une différence d'intensité alcoolique considérable. Les mesures déterminées par M. Menschutkin permettent de la préciser.

Vitesse d'éthérification à 100° par l'anhydride acétique :

H_3C-OH	100.0
$ClCH_2-CH_2(OH)$	10.1.

Une détermination analogue n'a pas été faible pour la monobromhydrine $(HO)CH_2-CH_2Br$ éthylénique.

Quoi qu'il en soit, nous avons, dans les deux cas, un exemple évident d'expulsion d'un alcool faible vis-à-vis de son acide par un alcool fort (*).

(*) J'ai mis à profit une réaction de ce genre pour obtenir la monochlorhydrine propylénique alcool primaire $(HO)H_2C-CHCl-CH_3$ d'une manière assurée, dans le cycle de réaction suivant :

a) L'hydratation du chlorure d'allyle par l'acide sulfurique — méthode d'Oppenheim — fournit la monochlorhydrine alcool secondaire $ClCH_2-CH(OH)-CH_3$.

b) La réaction de celle-ci sur l'acétate potassique fournit l'acétate correspondant $(C_2H_3O_2)CH_2-CH(OH)-CH_3$, lequel, avec un chlorure négatif approprié, fournit l'*acétate de propyle monochloré* α $(C_2H_3O_2)CH_2$ $-CHCl-CH_3$.

c) Soumis à l'action de l'alcool méthylique, celui-ci se transforme à son tour dans la *monochlorhydrine propylénique* alcool primaire $(HO)CH_2-CHCl-CH_3$.

Je m'occuperai dans un travail spécial de ces deux monochlorhy-

La préparation de la *mono-iodhydrine éthylénique* $(HO)CH_2-CH_2I$ est, sous certains rapports, plus intéressante encore, que celle des deux composés précédents.

La réaction de l'acide iodhydrique sur la diacétine ne paraît pas être de nature à fournir l'*iodo-acétine* $ICH_2-CH_2(C_2H_3O_2)$. Pour arriver à celle-ci, on fait réagir soit la *bromo-*, soit la *chloro-acétine* $CH_2-CH_2(C_2H_3O_2)$ sur un iodure soluble, de préférence l'*iodure de sodium,* que l'alcool méthylique dissout aisément.

On emploie de celui-ci un excès. Il joue successivement un double rôle : d'abord celui de dissolvant vis-à-vis de NaI, ensuite celui d'alcool expulsant vis-à-vis de l'*iodo-acétine* $ICH_2-CH_2(C_2H_3O_2)$ formée. J'ai décrit une réaction de ce genre dans le mémoire cité plus haut, page 248 du *Bulletin* pour 1901. Le rendement de l'opération, qui s'effectue rapidement, est presque intégral (*).

---

drines, importantes au point de vue de l'isomérie dans les dérivés mixtes propyléniques et de la question de la nature de la monochlorhydrine $C_3H_6+(OH)Cl$, résultant de l'addition de l'acide hypochloreux au propylène.

(*) Pour obtenir la *mono-iodhydrine éthylénique* $(HO)CH_2-CH_2I$, il est toutefois encore préférable de s'adresser à la réaction que j'ai mise en œuvre précédemment $(HO)CH_2-CH_2Cl$ sur NaI dans un alcool, tel que CH_3-OH ou C_2H_5-OH. Voir *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique*, t. XVIII (3), p. 183, année 1889. — L'emploi de la *monobromhydrine,* qui se fait plus aisément encore que la *monochlorhydrine,* est préférable à celui de ce composé.

E. — *Action des alcools sur les acétals méthyléniques et éthylidéniques.*

La production de la *mono-iodhydrine éthylénique* m'amène directement à cette question. Voici dans quelles circonstances.

En possession des *méthylals éthylénique* $H_2C < \begin{matrix} O\text{-}CH_2 \\ O\text{-}CH_2 \end{matrix}$ et *triméthylénique* $H_2C < \begin{matrix} CH_2\text{-}O \\ CH_2\text{-}O \end{matrix} > CH_2$ (*), j'ai eu l'intention de faire, il y a quelques années, le *méthylal tétraméthylénique* $\begin{matrix} H_2C\text{-}CH_2\text{-}O \\ H_2C\text{-}CH_2\text{-}O \end{matrix} > CH_2$. Ne possédant pas alors le *glycol succinique* $\begin{matrix} H_2C\text{-}CH_2\text{-}(OH) \\ H_2C\text{-}CH_2\text{-}(OH) \end{matrix}$, je me suis adressé à la synthèse pour arriver à ce composé. Il me paraissait qu'il devait pouvoir être obtenu par l'action de métaux appropriés sur le *méthylal éthylique bi-iodé biprimaire*, $H_2C < \begin{matrix} O\text{-}CH_2\text{-}CH_2I \\ O\text{-}CH_2\text{-}CH_2I \end{matrix}$. Dans le but d'obtenir ce dérivé iodé, on a chauffé dans un appareil à reflux, au bain d'eau, pendant quelques heures, au sein de l'alcool méthylique, qui devait jouer le rôle de dissolvant, du *méthylal biéthylique bichloré* $H_2C\text{-}(O\text{-}CH_2\text{-}CH_2Cl)_2$ avec de l'iodure de sodium, en quantité déterminée. Il s'est produit une abondante précipitation de chlorure sodique, indice de la formation du dérivé *bi-iodé* $H_2C\text{-}(O\text{-}CH_2\text{-}CH_2I)_2$, dont l'existence, dans ces conditions, n'a été que provisoire. En réalité, on a recueilli du *méthylal bi-*

(*) Produit de l'action de $(H_2C = O)n$ sur le *glycol triméthylénique*, éb. 106°, fus. — 42°. Ce composé sera décrit ultérieurement en même temps que d'autres dérivés méthyléniques.

méthylique $H_2C-(OCH_3)_2$, éb. 42°, et de la *mono-iodhydrine éthylénique* $(HO)CH_2-CH_2I$.

Je rappellerai à cette occasion les recherches exécutées, à une époque déjà ancienne, en 1883, par un des élèves de Geuther, le Dr A. Bachmann, concernant l'action des alcools sur les *acétals éthylidéniques* $H_3C-HC < \begin{matrix} O-C- \\ O-C- \end{matrix}$ (*), d'où il résulte, comme dans le cas que je viens d'exposer, que sous l'action de la chaleur, *les alcools plus carbonés sont expulsés de leurs acétals par les alcools moins carbonés*. Auparavant, en 1880, dans le même laboratoire d'Iéna, le Dr Bruno Rõse (**) avait formulé une règle diamétralement contraire, à la suite de ses études sur les éthers *métacarboniques* $OC-(OC_nH_{2n+1})_2$, à savoir que *les alcools moins carbonés en sont chassés à l'état de liberté par les alcools plus carbonés*, sous l'action de la chaleur.

On sait, à la suite des recherches de M. Menschutkin (***), que l'intensité du caractère alcool, déterminée par la vitesse d'éthérification à l'aide de l'anhydride acétique à 100°, s'affaiblit dans la série des alcools monoatomiques à mesure qu'ils sont plus carbonés.

Alcools normaux.	Vitesse d'éthérification.
H_3C-OH	100.0
$H_3C-CH_2(OH)$	48.4
$H_3C-CH_2-CH_2(OH)$	42.9
$H_3C-(CH_2)_2-CH_2(OH)$	41.6
$H_3C-(CH_2)_3-CH_2(OH)$	35.1

(*) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CCXVIII, pp. 44 et suiv., année 1883.

(**) *Liebig's Annalen der Chimie*, t. CCV, p. 240 (année 1880).

(***) *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique*, t. XXI (3), p. 559, année 1891.

Je serais amené à m'occuper ici de deux groupes de recherches qui concernent les relations d'intensité des alcools dans leur expulsion ou leur remplacement réciproque : d'abord de celles de M. Giac. Bertoni concernant les *éthers nitreux*, ensuite de celles de M. James Walker concernant les *éthers oxaliques*. J'examinerai plus loin ces deux points.

F. — *Transformation des éthers biacides du glycol éthylénique en éthers monoacides.*

En 1859, un chimiste anglais, M. Atkinson, s'est occupé avec succès de la transformation du bibromure d'éthylène en certains composés éthyléniques (*). Il a constaté notamment que le bibromure éthylénique chauffé en vase clos, au bain d'eau, avec une quantité équivalente d'acétate potassique, au sein de l'alcool de 85 °/₀, se transforme finalement, non pas en diacétate d'éthylène C_2H_4-($C_2H_3O_2$), mais en *monoacétine* (HO)C_2H_4-($C_2H_3O_2$). Quelqu'intéressante que soit cette observation, je la laisserai de côté, parce que l'auteur a employé, non pas de l'alcool comme tel, mais de l'alcool aqueux. La transformation de la *diacétine* en *monoacétine* peut être imputée à l'eau. Aussi se forme-t-il dans ces circonstances, à côté de la monoacétine, simultanément de l'acétate d'éthyle et de l'acide acétique à l'état de liberté.

Je rapporterai deux exemples de réaction qui se rattachent à l'action d'alcools anhydres.

(*) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CIX, p. 232.

a) Diacétine éthylénique et alcool méthylique.

Un mélange de 146 grammes — soit 1 molécule-gramme — de diacétine éthylénique et de 128 grammes d'alcool méthylique sec — soit 4 molécules — a été chauffé, pendant huit heures, à l'ébullition, sous la pression ordinaire, dans un appareil à reflux.

On a recueilli à la distillation, jusqu'à 80°, 145 grammes de mélange d'acétate de méthyle et d'alcool méthylique. Le produit brut restant pesait 115 grammes, ce qui fait au total 260 grammes, au lieu de 274 grammes constitués par le mélange primitif. 14 grammes avaient donc disparu pendant cette longue opération, ce qui n'a rien d'étonnant eu égard à la volatilité de l'acétate de méthyle (57°) et de l'alcool méthylique (66°).

Soumis à la distillation à leur tour, ces 115 grammes ont fourni environ 10 grammes avant 180°. Le restant, 102 grammes, a passé de 180° à 186° et était constitué par de la monoacétine $(HO)CH_2-CH_2(C_2H_3O_2)$. Il en aurait fallu, théoriquement, 104 grammes.

La réaction pouvait donc être regardée comme complète (*).

(*) La monoacétine se distingue aisément du glycol éthylénique et de la diacétine.

Le glycol est insoluble dans l'éther, mais très soluble dans l'eau, d'où le carbonate bipotassique ne le fait pas sortir.

La mono- et la diacétine sont solubles dans l'éther et solubles aussi dans l'eau, surtout la monoacétine; K_2CO_3 la fait sortir de sa solution, de même aussi la diacétine.

Le chlorure d'acétyle, qui est inerte sur la diacétine, réagit vivement sur la monoacétine.

L'alcool ordinaire, même aqueux, ne réagit que fort lentement sur la diacétine. On en a chauffé 73 grammes — soit $^1/_2$ molécule — avec 100 grammes d'alcool de 85 °/₀, pendant une dizaine d'heures dans un appareil à reflux. A la distillation, on a recueilli 68 grammes d'un produit passant de 170° à 206°. C'était le produit primitif mélangé d'une faible quantité de glycol.

b) Diformine éthylénique et alcool éthylique.

47 grammes de diformine — soit $^4/_{10}$ de molécule — ont été mélangés avec 46 grammes d'alcool éthylique anhydre, soit 10 molécules. Je constate en passant que ces deux liquides, en se mélangeant, déterminent un abaissement notable de température. Le thermomètre marquait à l'origine 15° et s'est abaissé jusqu'à 9°.

Ce mélange a été chauffé à l'ébullition dans un appareil à reflux, au bain d'air. On perçoit à l'odeur caractéristique du formiate d'éthyle que la réaction commence dès l'origine, qu'elle se continue progressivement, mais lentement. Après huit heures d'ébullition, on a recueilli à la distillation 37 grammes de produit passant de 177° à 181°. Pour une décomposition totale en *monoformine* $(HO)CH_2\text{-}CH_2(CHO_2)$, on aurait dû recueillir 36 grammes. Une rectification ultérieure a donné de la monoformine pure bouillant à 180° fixe.

2° Production et préparation d'éthers composés.

A. — *Préparation du glycolate d'éthyle.*

Parmi les réactions anciennes se rattachant à cet ordre d'idées, je signalerai spécialement la méthode si ingénieuse de préparation du *glycolate d'éthyle* $(HO)CH_2-CO(OC_2H_5)$ que le hasard révéla à Heintz (*). Ce fait remonte à 1861.

Au cours de ses recherches sur l'acide *acétoxy-glycolique* $(HO)CO-CH_2(C_2H_3O_2)$, Heintz fit réagir le *monochloro-acétate d'éthyle* sur le *glycolate sodique* dans l'alcool absolu. Le mélange équimoléculaire de ces deux corps, au sein d'un excès d'alcool, fut chauffé en vase clos pendant vingt-quatre heures à une température de 130° à 150°. On pouvait s'attendre à la formation d'un corps assez complexe, le *glycolate* du *glycolate d'éthyle*

$$\begin{matrix} H_2C-Cl \\ | \\ OC-OC_2H_5 \end{matrix} + \begin{matrix} NaOCO \\ | \\ H_2C-OH \end{matrix} = NaCl + \left.\begin{matrix} (HO)CH_2-CO \\ (C_2H_5O)CO-CH_2 \end{matrix}\right\} O$$

Il se forma, en effet, du chlorure de sodium, mais on recueillit du *glycolate d'éthyle* $(HO)CH_2-CO(C_2H_5)$ lui-même. L'alcool avait pris part à la réaction.

$$\left.\begin{matrix} (HO)-CH_2-CO \\ (C_2H_5O)CO-CH_2 \end{matrix}\right\} O + HOC_2H_5 = 2(HO)CH_2-CO(OC_2H_5).$$

On voit ainsi combien le procédé est avantageux au point de vue de la formation de l'éther glycolique. Aussi fut-il mis en œuvre et recommandé plus tard par M. Schreiner (**) pour se procurer cet éther.

(*) *Annalen der Physik und Chemie*, t. CXIV, p. 440.

(**) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CXCVII, p. 5 (année 1879).

Pas plus que Heintz, cet auteur ne donne l'explication de cette réaction. Il est cependant aisé de la trouver. C'est, au fond, l'expulsion d'un alcool faible, le *glycolate d'éthyle* $(C_2H_5-O)CO-CH_2(OH)$, de son éther glycolique par un alcool relativement fort, l'alcool éthylique. Les vitesses d'éthérification, par l'anhydride acétique, déterminées par M. Menschutkin, nous renseignent d'une manière précise sur l'intensité du caractère alcool dans ces deux composés (*).

	Vitesse.
$H_3C-(OH)$	100.0
$H_3C-CH_2(OH)$	48.4
$(C_2H_5O)CO-CH_2(OH)$	23.5

Un peu plus tard, en 1862, Heintz (**) signala un autre cas de formation du glycolate d'éthyle $(HO)CH_2-CO-(OC_2H_5)$ dans des conditions analogues. Il s'agit de la réaction du *chloro-acétate d'éthyle* $ClCH_2-CO(OC_2H_5)$ sur *l'acétate sodique*, au sein de l'alcool. Il chauffa en vase clos, pendant l'espace de quatorze heures, d'abord à 135° et finalement à 150°, un mélange équimoléculaire de ces deux corps. Il recueillit du *glycolate d'éthyle* $(HO)CH_2-CO(OC_2H_5)$ au lieu de l'*acétoxy-glycolate* $(C_2H_3O_2)CH_2-CO(OC_2H_5)$ qu'il avait pour but d'obtenir. Voici comment Heintz s'exprime à ce sujet :

« *Der Alkohol*, der nur dazu dienen sollte, die inni-
» gere Berührung der darin löslichen Essigsauren natron,
» mit der Aether zu bewirken, *ging selbst in den chemis-*
» *chen Process mit ein.* » (*L. c.*, page 326.) On voit qu'il reconnaît le fait de l'intervention de l'alcool, mais sans

(*) Mémoire cité plus haut.
(**) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CXXIII, p. 326.

le rattacher à aucune idée pouvant expliquer la raison de cette intervention.

Voici comment les choses se passent en réalité. En l'absence de l'alcool ou en présence de l'alcool, à une température moins élevée, et agissant moins longtemps, les éthers des acides gras, monochlorés ou monobromés, forment, avec les sels à métal alcalin des acides gras, les oxy-éthers des éthers des acides alcools correspondants (*).

Dans la réaction de Heintz, il s'est formé à l'origine de l'*acétoxy-glycolate d'éthyle* $(C_2H_3O_2)CH_2-CO(OC_2H_5)$, qu'au cours du temps, et à cette température relativement élevée de 135° à 150°, l'alcool présent a décomposé pour former de l'acétate d'éthyle en mettant en liberté le *glycolate d'éthyle* considéré comme alcool, en vertu des relations d'intensité alcoolique indiquées plus haut.

(*) La première réaction de ce genre date de 1859 et fut réalisée par Wurtz [1]. En chauffant au bain d'eau le *monochloro-propionate d'éthyle* $\alpha-CH_3-CHCl-CO(OC_2H_5)$ avec le *butyrate potassique* dissous dans l'alcool absolu, il obtint l'*oxybutyro-lactate d'éthyle* $CH_3-CH(C_4H_7O_2)-CO(OC_2H_5)$. Plus tard, en 1862 [2], Heintz prépara l'*acétoxy-glycolate d'éthyle* $(C_2H_3O_2)H_2C-CO(OC_2H_5)$ en chauffant *à sec* le *monochloro-acétate d'éthyle* avec l'*acétate sodique* $NaC_2H_3O_2$ sec, pulvérulent. Quelques années plus tard, en 1866, Gal [3] mit en œuvre cette même réaction, au sein de l'alcool. Le monobromo-acétate d'éthyle avec l'acétate potassique lui fournit à nouveau l'éther de Heintz, avec le butyrate potassique l'oxy-butyro-glycolate d'éthyle correspondant $(C_4H_7O_2)CH_2-CO(OC_2H_5)$. Les dérivés *acétique* et *butyrique* de l'oxybutyrate d'éthyle $\alpha-C_2H_5-CH(OH)-CO(OC_2H_5)$ furent préparés par lui de la même façon, à l'aide du bromo-butyrate d'éthyle $\alpha-C_2H_5-CHBr-CO(OC_2H_5)$ sur l'acétate et le butyrate potassiques.

(1) *Bull. de la Soc. chimique de Paris*, séance du 13 mai 1859, p. 39.

(2) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CXXIII, p. 325.

(3) *Comptes rendus*, t. LXIII, p. 1086. *Sur quelques nouveaux dérivés des acides gras.*

B. — *Action des alcalis solides sur les éthers acido-alcooliques des acides-alcools.*

Les acides-alcools tels que l'*acide glycolique* $(HO)CH_2-CO(OH)$ forment des éthers à double titre, avec les alcools par leur composant *acide* $-CO(OH)$, avec les acides par leur composant *alcool* H_2C-OH. Nous avons le type de cette classe de composés dans l'*acétoxy-glycolate d'éthyle* de Heintz.

$$\begin{array}{l} OC-O-(CH_2-CH_3) \\ \quad | \\ H_2C-O-(CO-CH_3). \end{array}$$

L'action des alcalis sur les composés de cette nature est des plus intéressantes.

Avec les alcalis caustiques en solution alcoolique, et en quantité suffisante, ils subissent une saponification complète. Ainsi, l'éther de Heintz, pour fixer les idées, fournit avec la potasse alcoolique de l'*acétate* $K-C_2H_3O_2$ et du *glycolate potassiques* $(HO)CH_2-CO(OK)$ en même temps que de l'alcool libre $(HO)C_2H_5$, donc au fond deux alcools, le second étant représenté par le composant $(HO)CH_2$ du glycolate alcalin.

Les choses se passent tout autrement alors que l'on *distille cet éther* sur de la *potasse caustique solide*. Il se forme du glycolate potassique et il distille de l'acétate d'éthyle.

$$\begin{array}{l} OC-OCH_2-CH_3 \\ \quad | \\ H_2C-OCO-CH_3 \end{array} + KOH = \begin{array}{l} OC-OK \\ \quad | \\ H_2C-OH \end{array} + O < \begin{array}{l} CH_2-CH_3 \\ CO-CH_3 \end{array}$$

C'est sans doute un fait bien étrange que l'expulsion

d'un éther composé par l'action d'un alcali libre sur un autre éther composé.

M. Gal (*), qui a réalisé cette réaction, la constate et la rapporte, mais sans en donner l'explication. Aujourd'hui que l'on connaît les forces relatives des acides et des alcools qui interviennent dans cette décomposition, simple en apparence, mais multiple au fond, cette explication est facile à donner.

La potasse caustique se trouve en présence d'éthers de deux acides différents et d'inégale force :

	Tout solide.	
$H_3C-CO(OH)$		+ 18.22
	+ Na OH = sel + eau	
$(HO)-CH_2-CO(OH)$		+ 24.5 (**)

Son action se porte évidemment sur l'éther correspondant à l'acide le plus énergique, l'acide glycolique. De là, du *glycolate potassique* et de l'alcool $H_3C-CH_2(OH)$. Au moment de sa mise en liberté, celui-ci se trouve en présence de l'*éther acétique* constitué par l'acide glycolique, plus exactement par son sel dans son composant alcool $H_2C-(OH)$.

$$\begin{array}{l} OC-ONa \\ | \\ H_2C-O-CO-CH_3 \end{array} + H_3C-CH_2(OH) = \begin{array}{l} OC-ONa \\ | \\ H_2C-OH \end{array} + O < \begin{array}{l} CO-CH_3 \\ CH_2-CH_3 \end{array}$$

Or il y a une différence considérable, au point de vue de l'intensité du caractère alcool, entre l'alcool éthylique

---

(*) *Comptes rendus*, t. LXIII, p. 1086, année 1866.

(**) Déterminations thermiques de M. M. Berthelot.

et l'acide glycolique. La voici telle qu'elle résulte des constatations de M. Menschutkin :

Vitesse d'éthérification par l'anhydride acétique à 100°.

$H_3C-(OH)$	100.0
$H_3C-CH_2-(OH)$	48.4
$(H_5C_2O)-CO-CH_2-(OH)$	25.5

De là l'expulsion du composé glycolique de son éther acétique, à l'état d'alcool libre, — dans le cas présent le glycolate potassique, — et la formation d'acétate d'éthyle.

Les choses se passent de la même façon, selon M. Gal, avec les dérivés acétique et butyrique de l'oxybutyrate d'éthyle α,

$$\begin{array}{l} OC-OC_2H \\ | \\ HC-O(CO-CH_3) \\ | \\ C_2H_5 \end{array} \quad \text{et} \quad \begin{array}{l} OC-OC_2H_5 \\ | \\ HC-O(CO-C_3H_7), \\ | \\ C_2H_5 \end{array}$$

qui se transforment, alors qu'on les distille avec de la KOH solide, en *oxybutyrate potassique* $C_2H_5-CH(OH)-CO(OK)$ et en *acétate* ou *butyrate* d'éthyle.

Cette réaction, qui est fort nette, me paraît être la méthode la plus sûre et la plus aisée pour obtenir *à l'état sec* les sels à métal alcalin des acides-alcools +, continus $(HO)OC-CH(OH)$—, les seuls éthers auxquels elle a été appliquée jusqu'ici.

C. — *Distillation des oxy-éthers des acides-alcools discontinus.*

Les acides-alcools *continus* renfermant le composant acide $OC-OH$ et le composant alcool $H_2C(OH)$ ou $HC(OH)$ etc., immédiatement soudés l'un à l'autre,

déterminent des éthers qui sont stables sous l'action de la chaleur; ainsi en est-il du *glycolate* et du *lactate d'éthyle* $(HO)CH_2 - CO(OC_2H_5)$ et $H_3C - CH(OH) - CO(OC_2H_5)$, et même de dérivés alcooliques d'ordre tertiaire tels que l'*oxy-isobutyrate* et le *di-éthyl-glycolate d'éthyle* $(H_3C)_2 - C(OH) - CO(OC_2H_5)$ et $(C_2H_5)_2 - C(OH) - CO(OC_2H_5)$. Tout autrement se comportent les éthers des acides-alcools *discontinus*, ceux du moins qui correspondent à la position γ, $-CH(OH)-(C)_2-CO(OH)$. On trouve un exemple remarquable de ce fait à l'étage C_5. Alors que l'*oxy-valérate* d'éthyle $H_3C-(CH_2)_2-CH(OH)-CO(OC_2H_5)$ bout comme tel à 190°, l'*oxy-valérate* γ $H_3C-CH(OH)-CH_2-CH_2-CO(OC_2H_5)$ se dédouble d'une manière plus ou moins complète, sous l'action de la chaleur, en alcool éthylique $H_5C_2-(OH)$ et en *valéro-lactone* $CH_3-\underbrace{CH-(CH_2)_2-CO}_{O}$ éb. 205° (*). Il est probable que les éthers γ-oxy-butyriques, tels que $(HO)CH_2-CH_2-CH_2-CO(OC_2H_5)$, se comporteront de la même manière, alors que la stabilité sera conservée dans la position β, comme dans les éthers de l'acide lactique primaire $(HO)CH_2-CH_2-CO(OC_2H_6)$. Je n'ai pas été à même de vérifier le fait.

Le dédoublement de l'*éther γ-oxy-valérique* est une réaction qui, comme il arrive fréquemment, a été peu remarquée, malgré l'intérêt qu'elle présente. C'est évidemment l'action d'un alcool interne sur un éther également *interne*, et ce fait est à mon sens d'autant plus intéressant qu'il offre l'exemple, unique peut-être jusqu'ici, du moins dans les éthers à acides organiques, d'un

(*) Voir Edm.-Ludw. Neugebauer, *Liebig's Annalen*, t. CCXXVII, p. 102, année 1885.

alcool secondaire $\overset{|}{\underset{|}{C}}H(OH)$ expulsant de son éther $-CO-OC_2H_5$ un alcool primaire, beaucoup plus énergique, tel que $(HO)C_2H_5$. Je ne ferai qu'une observation, au sujet de cette réaction elle-même. C'est que, à l'instar de l'éthérification de l'acide lactique par lui-même, sous l'action de la chaleur, cette décomposition doit se passer, selon moi, entre deux molécules d'éther γ-oxy-valérique

$$H_3C-CH(OH)-CH_2-CH_2-CO(OC_2H_5)$$
$$(C_2H_5O)CO-CH_2-CH_2-CH(OH)-CH_3$$

réagissant doublement l'une et l'autre et l'une sur l'autre, pour donner le produit

$$\begin{array}{l} H_3C-CH-CH_2-CH_2-CO \\ \quad O< \qquad\qquad\qquad >O \\ \qquad\quad CO-CH_2-CH_2-CH-CH_3. \end{array}$$

Je reviendrai plus tard d'une manière spéciale sur cet ordre de composés, considérés au point de vue moléculaire.

D. — *Action des alcools sur les anhydrides internes des acides-alcools.*

L'éthérification *interne* des acides-alcools donne naissance à des anhydrides qui constituent de véritables éthers internes. On en trouve des types intéressants dans la *lactide*, pour les *acides-alcools continus*, renfermant le système $(HO)CO-\overset{|}{\underset{|}{C}}(OH)$

$$\begin{array}{l} H_3C-CH-CO \\ \quad O< \qquad >O \\ \qquad\quad CO-CH \quad CH_3 . \end{array}$$

et la *lactone butyrique* pour les *acides alcools discontinus* dans la position γ $(HO)CO-C_2-\overset{|}{\underset{|}{C}}(OH)$

$$\underbrace{OC-CH_2-CH_2-CH_2}_{O} \text{ (*)}.$$

Chauffés avec les alcools proprement dits à l'état de liberté, ces anhydrides internes se transforment aisément en éthers des acides-alcools correspondants. On peut même citer cette réaction comme une méthode avantageuse de préparation de cette classe de composés. On a encore ici un cas intéressant d'expulsion d'un alcool à l'état de liberté de son éther, par un alcool d'une nature

---

(*) On attribue aux *lactones* proprement dites, telles que la *lactone butyrique*, la *valérolactone*, des formules monomoléculaires par rapport aux acides alcools correspondants.

$$\begin{matrix} H_2C-CO \\ H_2C-CH_2 \end{matrix} > O \qquad \begin{matrix} H_2C-CO \\ H_2C-CH \\ \quad\quad | \\ \quad\quad CH_3 \end{matrix} > O.$$

La densité de vapeur est d'accord avec cette manière de voir, tandis que la densité de vapeur de la *lactide*, autrefois représentée par $\underset{O}{\underset{\smile}{OC-CH}}-CH_3$, conduit à une formule bimoléculaire, comme je l'ai fait voir autrefois [1]. Les relations de volatilité des *lactones* proprement dites m'autorisent cependant à croire que ces composés, comme la *lactide*, sont *au moins bimoléculaires*.

$$\begin{matrix} H_2C-CO \\ H_2C-CH_2 \end{matrix} > O \text{ ou plutôt } O < \begin{matrix} H_2C-CH_2-CH_2-CO \\ OC-CH_2-CH_2-CH_2 \end{matrix} > O$$

Je m'occuperai de cet objet dans un travail spécial.

[1] *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique*, 1874, t. XXXVII, 2e sér., p. 409.

plus basique. Je choisirai le cas le plus simple, l'action de l'alcool ordinaire sur le *glycolide*

$$\begin{array}{l} H_2C - CO \\ O < \quad > O. \\ \quad CO - CH_2 \end{array}$$

Il est évident que l'*alcool éthylique* $CH_3 - CH_2(OH)$ constitue un alcool d'une intensité basique plus considérable que l'*acide glycolique* $(HO)CO - CH_2(OH)$.

Vitesse d'éthérification acétique, selon Menschutkin.

$H_3C - CH_2(OH)$	48.4
$(C_2H_5O)CO - CH_2(OH)$	23.5.

Le *glycolate glycolique* $OC - O - CH_2$, en présence de l'alcool, se transforme en glycolate d'éthyle, le système alcool glycolique $H_2C - OH$ devenant libre

$$CH_3 - CH_2(OH) + \begin{array}{l} OC - CH_2 \\ O < \quad > O \\ H_2C - CO \end{array} + (HO)CH_2 - CH_3,$$

d'où

$$2\left[(HO)CH_2 - CO(OC_2H_5)\right].$$

L'action de l'alcool propylique sur la *lactide*, avec formation de *lactate propylique*, $H_3C - CH(OH) - CO(OC_3H_7)$ est un fait d'un genre identique.

Vitesse d'éthérification acétique, selon Menschutkin.

$CH_3 - CH_2 - CH_2(OH)$	42.9
$CH_3 - CH(OH) - CO(OC_2H_5)$	5.0

L'action de l'*alcool éthylique* sur la *lactone butyrique*

avec formation de *γ-oxy-butyrate d'éthyle* $(HO)CH_2-(CH_2)_2-CO(OC_2H_5)$, donne lieu aux mêmes observations. La *lactone* $\underbrace{H_2C-(CH_2)_2-CO}_{O}$ est le *butyrate oxy-butyrique* $(HO)CH_2-(CH_2)_2-CO(OH)$ de l'acide γ considéré comme alcool primaire. Il est incontestable que l'*acide oxy-butyrique* $(HO)CH_2-(CH_2)_2-CO(OH)$ est moins intensément alcool que l'alcool butylique primaire lui-même $(HO)-CH_2-(CH_2)_2-CH_3$; or celui-ci l'est déjà moins que l'alcool éthylique dans la mesure suivante, selon Menschutkin :

Vitesse d'éthérification acétique à 100°.

$H_3C-CH_2(OH)$	48.4
$H_3C-(CH_2)_2-CH_2(OH)$	41.6

E. — *Préparation des éthers nitreux.*

Encore que j'aie surtout en vue, dans cette notice, les éthers composés à acides organiques, je tiens à mentionner les remarquables recherches d'un chimiste italien, M. G. Bertoni, concernant l'action des alcools sur les éthers nitreux. Ces recherches ont paru de 1882 à 1888. Par leur netteté et leur précision, leur utilité pratique au point de vue de la préparation des éthers nitreux, les travaux de M. Bertoni constituent le chapitre le plus important dans l'ensemble de ceux auxquels a donné lieu dans le passé la grande question dont je m'occupe en ce moment (*).

M. Bertoni a pris comme points de départ de ses

(*) Voir les mémoires cités plus haut, dans les *Archives des sciences physiques et naturelles*, tomes XV et XXI.

études deux nitrites, composés bien définis et aisés à obtenir par l'action directe du gaz nitreux sur les alcools correspondants, d'abord le *nitrite d'amyle* C_5H_{11}-O(NO) éb. 96°, et à partir de 1885, d'une manière plus avantageuse encore, le *nitrite glycérique* C_3H_5-$(O\text{-}NO)_3$, éb. vers 155°.

L'action d'alcools divers sur ces nitrites est devenue dans ses mains une méthode de préparation, aisée, expéditive et avantageuse quant au rendement, d'un grand nombre d'éthers nitreux, la plupart inconnus avant lui.

On trouve le type d'une réaction de ce genre dans l'action de l'*alcool méthylique* sur le *nitrite d'isoamyle*. Voici le détail d'une expérience, remarquable par sa précision.

A 89 grammes de nitrite d'amyle, on a ajouté, petit à petit, 24gr,3 d'alcool méthylique — quantités équimoléculaires. La réaction s'établit dès la température ordinaire. Le gaz nitrite de méthyle a été recueilli et condensé. Il est résulté de cette opération 66 grammes d'alcool amylique et 44 grammes de nitrite de méthyle, alors que théoriquement on devait obtenir 67 grammes du premier de ces corps et 45gr,3 du second. Donc accord parfait entre le fait constaté et les prévisions théoriques : expulsion facile et complète d'un alcool de son éther par un autre alcool plus énergique. Les chiffres suivants indiquent les rapports d'énergie de l'alcool méthylique et de l'alcool isobutylique, l'homologue voisin de l'alcool amylique pour lequel cette détermination n'a pas été faite.

Vitesse d'éthérification acétique à 100° (Menschutkin).

H_3C-OH	100 00
$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} > CH-CH_2(OH)$	35.90.

Il est à remarquer que le nitrite de méthyle est un gaz bouillant à — 12°, qui, sitôt formé, disparaît. Il est donc resté en présence, au cours successif de la réaction, du nitrite d'amyle, de l'alcool méthylique, plus de l'alcool amylique en quantité de plus en plus considérable.

Les alcools *éthylique*, *propylique* et *isobutylique* ont été mis aussi en réaction avec le nitrite d'amyle. Leur vitesse de réaction ou, comme dit M. Bertoni, de *nitrification*, décroît à mesure qu'ils sont plus carbonés dans la proportion suivante, par rapport à l'alcool méthylique :

$H_3C - OH$	100
$H_5C_2 - OH$	85
$H_7C_3 - OH$	52
$H_9C_4 - OH$ (iso)	37.

On constate que l'intensité de la réaction concorde dans une certaine mesure générale, sans toutefois lui être strictement proportionnelle, avec l'intensité du caractère alcool, manifestée par la vitesse d'éthérification acétique.

$H_3C - OH$	100
$H_3C - CH_2(OH)$	48.4
$H_3C - CH_2 - CH_2(OH)$	42.9
$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} > CH - CH_2(OH)$	35.9.

L'action de l'*alcool ordinaire* sur le nitrite d'amyle s'établit aussi dès la température, mais elle est moins énergique, moins rapide et moins nette que celle de l'alcool méthylique (*).

(*) Voici le détail d'une expérience :

$\left.\begin{matrix} C_5H_{11}-ONO. \ . \ . \ 88 \text{ grammes} \\ C_2H_5-OH \ , \ . \ . \ 34^{gr},5 \end{matrix}\right\}$ mélange équimoléculaire.

La *glycérine nitreuse* $C_3H_5-(O-NO)_3$, faite en 1883 par un chimiste anglais, Orme Masson (*), à la suite des indications de Crum-Brown, est devenue, dans les mains de M. Bertoni, un corps du plus haut intérêt au point de vue de la préparation des éthers nitreux. Les alcools en général en expulsent la glycérine en se transformant eux-mêmes en éthers nitreux. Le fait s'explique aisément si l'on se rappelle que la multiplication des hydroxyles diminue l'intensité du caractère alcool. La *glycérine*, à la vérité, est un alcool d'une capacité de combinaison considérable, mais d'une intensité réactionnelle relativement faible. Les déterminations de M. Menschutkin permettent de préciser cette dégradation du caractère alcool dans les alcools poly-hydroxylés.

Éthérification par l'acide acétique.

	Molécules d'acide.	Vitesse initiale.	Limite.
$H_3C-(OH)$	1	55.59	69.59
$H_3C-CH_2(OH)$	1	46.95	66.57
$(HO)CH_2-CH_2(OH)$	2	42.6	53.94
$H_3C-CH_2-CH_2(OH)$	1	46.92	66 85
$H_3C-CH(OH)-CH_2(OH)$	2	36.43	50.83
$(HO)CH_2-CH(OH)-CH_2(OH)$	3	36.26	4.60

Après la réaction :

	Obtenu.	Théorie.
$C_5H_{11}-OH$. . . .	73 grammes	66 grammes
C_2H_5-ONO . . .	48 —	56 —

On voit que la réaction n'était pas achevée.

(*) *Bull. de la Soc. chimique de Berlin*, t. XVI, p. 1697.

Cela étant, on s'explique que la *glycérine nitreuse* subisse aisément l'action des alcools monoatomiques, et même des glycols. M. Bertoni a fondé sur son emploi une méthode d'*éthérification nitreuse à froid* par double décomposition, qui, par la facilité et la rapidité avec lesquelles elle peut être exécutée, constitue une *expérience de leçon* pour les éthers nitreux insolubles dans l'eau. La voici en résumé : dans la glycérine nitreuse, refroidie vers 0°, on introduit prudemment l'alcool à *nitrifier*, aussi refroidi. On agite pour rendre le mélange homogène par la dissolution réciproque des deux liquides. Après quelque temps de séjour dans l'eau glacée, la masse liquide se sépare en deux couches, l'inférieure constituée par la glycérine expulsée, la supérieure, mobile et plus légère, par l'éther nitreux formé. On verse le tout dans l'eau froide qui dissout exclusivement la glycérine. *Toute cette manipulation peut se faire en quelques minutes.*

En 1889, on connaissait 17 éthers nitreux, dont 9, inconnus avant lui, avaient été obtenus par M. Bertoni, selon la méthode indiquée, qui lui avait donné d'excellents résultats (*). Parmi les nouveaux éthers nitreux, il y a à signaler les suivants :

1° Correspondants à des *alcools monoatomiques* :

C_3)	$CH_3 - CH_2 - CH_2(O - NO)$	Éb. 57°
	$CH_2 = CH - CH_2(O - NO)$	— 43°
C_4)	$CH_3 - (CH_2)_2 - CH_2 - (O - NO)$	— 75°
	$H_3C - CH_2 - CH - (O - NO) - CH_3$	— 68°

(*) *Archives des sciences physiques et naturelles*, t. XXI, 3e sér., p. 309.

C_5)	$\begin{matrix}(CH_3)_2\\C_2H_5\end{matrix}> C-(O-NO)$	Éb.	92°-93°
C_7)	$CH_3-(CH_2)_5-CH_2-(O-NO)$	—	155°
C_8)	$CH_3-(CH_2)_5-CH-(O-NO)-CH_3$	—	165°

2° Correspondants à des *glycols :*

C_2)	$(NO-O)-CH_2-CH_2-(O-NO)$	Éb.	96° - 98°
C_3)	$CH_3-CH-(O-NO)-CH_2-(O-NO)$	—	108°-110°

L'action réciproque des alcools sur les éthers nitreux peut se résumer dans les propositions suivantes :

1° *Les alcools poly-hydroxylés sont chassés de leurs éthers nitreux par des alcools moins hydroxylés.*

La *glycérine* est expulsée par les glycols et les alcools monoatomiques, même tertiaires.

Les *glycols* sont expulsés par les alcools monoatomiques.

2° *Les alcools monoatomiques sont expulsés à leur tour par des alcools monoatomiques de même ordre, mais moins carbonés* (*).

(*) Les éthers nitreux sont fort sensibles à l'action des *alcools* et de l'eau. J'ai fait voir autrefois [1] avec quelle facilité et quelle netteté ils réagissent avec les chlorures et les bromures négatifs, CH_3-COCl, CH_3-COBr, PCl_3, PCl_5, $POCl$, PBr_3, les hydracides halogénés HCl et HBr.

Sous ce rapport, comme sous celui de la volatilité, ils s'éloignent considérablement des éthers nitriques correspondants.

Il y a dans cette différence ou cette opposition de propriétés entre des corps si voisins, un fait bien digne d'être remarqué.

[1] *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique*, t. XXII, 3e sér., p. 148 (année 1892).

Les alcools méthylique et éthylique, propylique primaire réagissent le plus énergiquement, l'alcool méthylique au-dessus de tous.

F. — *Préparation d'éthers formiques.*

La méthode si remarquable et si avantageuse de préparation des éthers formiques, préconisée par M. Béhal (*) et fondée sur la réaction des alcools avec l'anhydride mixte *formo-acétique*, rappelle en tous points la méthode de *préparation des éthers nitreux* de M. Bertoni.

Le point de départ en est l'anhydride acétique; l'addition de l'acide formique le transforme en *anhydride formo-acétique*, et sur celui-ci, on fait réagir l'alcool à éthérifier qui, en expulsant l'acide acétique, se transforme de son côté en *formiate*. Le parallélisme est complet.

G. — *Formation des glycolate et oxalate d'éthylène*

$$\begin{array}{c} OC - O - CH_2 \\ | \qquad\quad | \\ H_2C - O - CH_2 \end{array} \quad \text{et} \quad \begin{array}{c} OC - O - CH_2 \\ | \qquad\quad | \\ OC - O - CH_2. \end{array}$$

La formation de ces éthers solides me paraît se rattacher naturellement à un genre de réaction intramoléculaire analogue à celle qui fournit la valéro-lactone à l'aide de l'éther γ-oxy-valérique, dont je me suis occupé plus haut.

(*) *Bull. de la Soc. chimique de Paris*, t. XXIII, 3e sér., *a*) pp. 71 et suiv., *b*) pp. 745 et suiv.

a) *Glycolate éthylénique* (*) $\begin{array}{l} OC-O-CH_2 \\ H_2C-O-CH_2 \end{array}$ Fus. 31°

Éb. 214° p. 750 m.

Voici dans quelles circonstances a été obtenu ce composé par MM. C.-A. Bischoff et P. Walden. Ils ont soumis à l'action de la chaleur un mélange équimoléculaire de *monochloro-acétate d'éthyle* et de *glycol monosodé*. La réaction s'établit évidemment à l'origine entre les composants $ClCH_2$ et H_2C-ONa, pour les relier l'un à l'autre à l'aide de O après l'élimination de NaCl, à leurs dépens, formant ainsi un éther éthyloxy-glycolique hydroxylé

$$\begin{array}{l} H_2C-ONa \\ H_2C-OH \end{array} + \begin{array}{l} ClCH_2 \\ (C_2H_5O)CO \end{array} = \begin{array}{l} H_2C-O-CH_2 \\ H_2C(OH)\ CO(OC_2H_5) \end{array}$$

On retrouve en présence dans ce corps complexe un composant *alcool* $H_2C(OH)$ et un composant *éther d'acide* $OC(OC_2H_5)$ qui, par leur réaction réciproque, se transforment en éliminant de l'alcool, dans le nouveau composant éther éthylénique $H_2C-O-CO$, formant ainsi le produit final

$$\begin{array}{l} H_2C-O-CH_2\ (^{**}) \\ H_2C-O-CO. \end{array}$$

(*) *Bull. de la Soc. chimique de Berlin*, 1894, t. XXVII, p. 2939.

(**) Selon ses auteurs, le *glycolate d'éthylène* constituerait une molécule simple. Je ne partage pas cette opinion. A mon sens, la réaction intramoléculaire dont je viens de parler s'établit, ici encore, entre

b) *Oxalate d'éthylène* $C_2O_2 < {O \atop O} > C_2H_4$ fus. 142°-143°.

Il résulte, d'après MM. Bischoff et Walden (*), de la réaction de l'oxalate monoéthylique sur le glycol éthylénique en léger excès. Le mélange des deux corps a été distillé dans le vide. Selon ces auteurs, il passe d'abord de l'eau, et ultérieurement de l'alcool.

L'oxalate monoéthylique constitue un acide fort. Il est légitime d'admettre qu'il se transforme d'abord en son dérivé éthylénique

$$\begin{array}{l} OC - O - CH_2 - CH_3 \\ | \\ OC - O - CH_2 - CH_2(OH), \end{array}$$

---

deux molécules distinctes, réagissant simultanément l'une sur l'autre comme alcool et comme oxy-éther :

$$(HO)CH_2 - CH_2 - O - CH_2 - CO(OC_2H_5)$$
$$+$$
$$(C_2H_5O)CO - CH_2 - O - CH_2 - CH_2(OH).$$

De là

$$\begin{array}{l} H_2C - CH_2 - O - CH_2 - CO \\ O < \qquad\qquad\qquad\qquad > O \\ OC - CH_2 - O - CH_2 - CH_2. \end{array}$$

Le *glycolate d'éthylène* correspond au *bioxyde biéthylénique* de Wurtz; la différence de propriétés que l'on constate entre ces deux corps, notamment au point de vue de la volatilité, ne permet pas de leur assigner la même grandeur moléculaire.

$$\left.\begin{array}{lll} H_2C - O - CH_2 & \text{Fus. } + 9^\circ & \text{Éb. } 102^\circ \\ H_2C - O - CH_2 & & \\ OC - O - CH_2 & \text{Fus. } + 39^\circ & \text{Éb. } 214^\circ \\ H_2C - O - CH_2 & & \end{array}\right\} + 112^\circ$$

Je reviendrai plus tard sur cette question spéciale.

(*) *Bull. de la Soc. chimique allemande*, t. XXVII, p. 2947 (année 1896).

à la fois alcool et éther d'acide, lequel à son tour se transforme, en perdant de l'alcool, en oxalate éthylénique (*).

H. — *Action d'un alcool polyatomique sur un éther d'alcool monoatomique.*

On a un exemple précis d'une réaction de ce genre dans l'action du glycol éthylénique sur le succinate d'éthyle (D. Vorländer) (**).

La réaction paraît assez difficile; il est nécessaire d'abord d'employer un excès notable de glycol et de chauffer à l'ébullition le mélange, ce qui équivaut, eu égard au point d'ébullition si haut de ces deux corps :

$H_4C_2-(OH)_2$	Éb. 196°
$C_2H_4-(CO-OC_2H_5)_2$	— 216°,

à une température élevée (***).

10 grammes de succinate d'éthyle ont été chauffés avec 25 grammes de glycol, qui représentent six à sept fois la quantité théoriquement nécessaire pour un mélange

---

(*) La comparaison de l'*oxalate de méthyle* fus. 54°, éb. 163°

$$\begin{array}{l} OC-O-CH_3 \\ | \\ OC-O-CH_3 \end{array}$$

avec l'*oxalate d'éthylène* fus. 142°-143°, éb. 197° à 7 m. de pression

$$\begin{array}{l} OC-O-CH_2 \\ | \quad\quad | \\ OC-O-CH_2 \end{array}$$

autorise à attribuer à ce corps une formule polymoléculaire.

(**) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CCLXXX, p. 199 (année 1894).

(***) Un mélange équimoléculaire ne réagit que faiblement. J'ai constaté de mon côté qu'à la température de 100°, le glycol ne réagit pas encore sur le carbonate d'éthyle.

équimoléculaire. Les deux liquides se dissolvent *à chaud* l'un dans l'autre et à l'ébullition du mélange il se dégage abondamment de l'alcool. Après quinze heures de caléfaction, le mélange restait homogène à froid. Le produit de la réaction est un liquide bouillant à 182°-183°, sous la pression de 25 millimètres, qui est le succinate d'éthyle et d'éthyle hydroxylé

$$\begin{array}{l} H_2C - CO - O - CH_2 - CH_3 \\ \quad\quad\quad\;\; | \\ H_2C - CO - O - CH_2 - CH_2(OH). \end{array}$$

On voit que, dans ces conditions, la moitié de l'alcool éthylique de l'éther succinique a été mise en liberté.

Ce produit correspond précisément à celui dont j'ai admis la formation lors de l'action de l'oxalate monoéthylique sur le glycol.

Ces dernières réactions me paraissent intéressantes à ce titre qu'elles nous offrent l'exemple d'un alcool fort, mais relativement très volatil, expulsé de ses éthers par un alcool relativement faible, comme le glycol, mais ayant un point d'ébullition élevé.

I. — *Action des éthers sulfuriques proprement dits sur les alcools.*

Je ne rappellerai que pour mémoire l'action des *sulfates monoalcooliques* tels que $(C_2H_5)HSO_4$, dans la théorie de l'éthérification de Williamson et des *sulfates bialcooliques* tels que $(CH_3)_2SO_4$ et $(C_2H_5)_2SO_4$ sur les alcools.

Ces sortes de réactions me paraissent se rattacher à un autre ordre d'idées que celui que j'ai en vue en ce moment.

DEUXIÈME PARTIE.

Considérations et observations générales.

Je tiens à déclarer, en commençant ce chapitre, que je n'ai à aucun degré l'intention de formuler les *règles précises* qui président à la réaction des alcools sur les éthers composés. Je veux seulement attirer l'attention sur certains points qui me paraissent particulièrement importants à considérer dans l'étude expérimentale de cette question de dynamique chimique.

I. — Les alcools représentent *fonctionnellement* les bases hydroxylées de la chimie minérale, et leur action sur les *éthers-sels* est au fond analogue; dans les deux cas, c'est la *mise en liberté* de l'alcool correspondant à l'éther mis en réaction, et la formation d'un sel ou d'un éther-sel, nouveau, correspondant au premier.

Mais le parallélisme ne peut pas être poursuivi bien longtemps dans les faits eux-mêmes. Je ne connais guère que deux cas à signaler de l'action d'un *alcool* sur un *éther composé* vraiment assimilable à l'action d'une base sur un corps de cette nature.

Le premier est l'action de l'*alcool méthylique*, l'alcool *par excellence*, sur le *nitrite d'amyle*. J'en ai rappelé plus haut la caractéristique, selon M. G. Bertoni. Comme est ou serait celle de la potasse caustique, cette réaction est rapide et totale, alors même qu'elle se passe entre quantités équimoléculaires de ses facteurs. Il y a tout lieu de croire qu'elle se produirait de la même façon entre le *méthanal* et la *glycérine trinitreuse*.

Le *second* est l'action des alcools supérieurs, méthy-

liques, etc., sur les anhydrides simples ou mixtes, des acides gras peu carbonés, formique, acétique, propionique, etc.

Là aussi, même dans le cas de quantités équimoléculaires, la réaction est intense, rapide et complète.

Mais dans la généralité des cas, à la considérer surtout dans les éthers composés correspondant aux acides organiques, on peut dire que la réaction des alcools sur les éthers a un tout autre aspect extérieur que celle des bases minérales. En parlant de celles-ci, je ne dois pas négliger de dire que j'ai surtout en vue les alcalis et les terres alcalines.

La réaction des alcalis est intense, rapide et totale; celle des alcools, au contraire, est lente, progressive et incomplète. Entre les deux, il y a, ce semble, des différences du même genre que celles qui existent entre l'action d'une base, comme la potasse et la soude caustiques, et celle d'un alcool, comme l'alcool éthylique, sur un même acide, comme l'acide acétique. La différence des phénomènes thermiques qui accompagnent ces réactions, au fond correspondantes, donne une mesure précise de la distance qui sépare un alcool d'une base hydroxylée, et rend compte d'une manière satisfaisante de la différence de leur mode d'action sur les éthers.

		Calories.
$C_2H_6O + C_2H_4O_2 = C_2H_5 - C_2H_3O_2 + H_2O$	Tous liquides.	$- 2.0$ (*)
$NaOH + C_2H_4O_2 = Na - C_2H_3O_2 + H_2O$	Solide. Liquide. Solide. Liquide.	$+ 19.33$ (**)

(*) Berthelot, *Annales de chimie et de physique*, t. IX, 5e sér., p. 344 (année 1876).

(**) Pour l'eau solide, 20.73 c.

II. — Dans l'action générale des alcools sur les éthers composés, il y a à tenir compte de circonstances diverses, d'ordre *chimique*, d'ordre *physique*, d'ordre *mécanique*.

A. — *Circonstances d'ordre chimique*. On conçoit qu'elles jouent un rôle, sinon prépondérant, à coup sûr de la plus haute importance dans l'établissement et la direction de la réaction en général.

Ces circonstances d'*ordre chimique* concernent d'abord l'intensité *réactionnelle* de l'alcool réagissant par rapport à l'intensité de l'alcool auquel correspond l'éther mis lui-même en réaction.

A ce compte, l'alcool méthylique doit agir le plus énergiquement sur les éthers en général. L'expérience le constate d'une manière évidente.

On trouvera dans les faits particuliers rapportés plus haut de nombreux exemples qui confirment cette proposition générale : que les alcools forts expulsent de leurs éthers, à l'état de liberté, les alcools faibles ou moins forts.

J'ajoute dès maintenant que ce principe n'a rien d'absolu, en ce sens, comme on le verra plus loin, que des circonstances étrangères à l'intensité alcoolique peuvent modifier cet ordre réactionnel.

L'alcool réagissant et l'alcool à expulser restant les mêmes, il y a à tenir compte en second lieu de l'*énergie* de l'acide auquel correspond l'éther.

Dans le groupe des acides gras, l'acide formique HCO(OH) représente l'acide le plus énergique, comme le démontre l'élévation de sa chaleur de neutralisation

totale et l'intensité de son pouvoir éthérifiant (*). Aussi l'on constate que les éthers formiques subissent plus aisément l'action des alcools que les éthers acétiques, leurs voisins immédiats.

Le remplacement de l'hydrogène par des éléments négatifs énergiques, tels que Cl, O et OH, dans le groupement $-CH_3$ de l'acide acétique, détermine dans son composant OC(OH) une recrudescence considérable dans l'intensité de son caractère acide (**). De là, on peut prévoir que les éthers de l'*acide trichloro-acétique* $Cl_3C-CO(OH)$ et de l'*acide oxalique* $(HO)OC-CO(OH)$ subiront plus aisément l'action d'un alcool, tel que l'alcool méthylique, que ceux de l'acide acétique lui-même. Je me propose de vérifier ce fait expérimentalement.

(*) Chaleur de formation des sels (tout solide).

				Calories.
$H-CO(OH)$	$+KOH$	$H-CO-OK$	$+H_2O$	25.8
$H_3C-CO(OH)$		$H_3C-CO-OK$		21.9

Vitesse de l'éthérification des systèmes isobutyliques à 155°, selon Menschutkin.

	Vitesse absolue.	Vitesse relative.
Acide formique $H-CO(OH)$	61.69	96.04
— acétique $H_3C-CO(OH)$	44.36	65.38
— propionique $H_5C_2-CO(OH)$. . .	41.18	59.94

(**) Tout solide.

				Calories.
$H_3C-CO(OH)$		$H_3C-CO(ONa)$		+18.2
$Cl_3C-CO(OH)$	$+NaOH$ =	$Cl_3C-CO(ONa)$	$+H_2O$	+26.3
$(HO)OC-CO(OH)$		$(HO)OC-CO(ONa)$		+28.3

B. — *Circonstances d'ordre physique.* Parmi les circonstances *d'ordre physique,* de nature à influencer la réaction des alcools sur les éthers, j'en mentionnerai deux, la *température* et la *solubilité.*

1° D'abord la *température.* D'une manière générale, la chaleur favorise et active l'action des alcools sur les éthers. Sauf en ce qui concerne le cas de l'alcool méthylique et éthylique sur des éthers nitreux, cette action ne s'établit que par une élévation de la température actuelle des masses réactionnelles; cette caléfaction doit être d'autant plus intense que l'alcool réagissant dépasse moins en énergie l'alcool à mettre en liberté. C'est ainsi que l'alcool ordinaire nécessite, pour exercer son action déplaçante, une température plus élevée que l'alcool méthylique.

S'établissant sous l'action de la chaleur, il y a à tenir compte, dans ces échanges alcooliques vis-à-vis d'un acide, de la volatilité relative de l'alcool réagissant et de l'alcool éthérifié. On peut dans une certaine mesure de vérité énoncer cette proposition, que *les alcools très volatils sont chassés de leurs éthers par les alcools peu volatils ou beaucoup moins volatils.* Je rappellerai à cette occasion l'action des alcools C_nH_{2n+1}-OH sur les éthers carboniques (*) $OC-(OC_nH_{2n+1})_2$ et surtout l'action du *glycol éthylénique* sur le *succinate bi-éthylénique* $C_2H_4-(CO-OC_2H_5)_2$ (**). On voit là des alcools relativement plus énergiques, mais plus volatils, expulsés de leurs éthers par d'autres alcools moins énergiques, mais aussi moins volatils et

(*) Röse, *Liebig's Annalen der Chemie,* t. CCV, p. 240 (année 1880).
(**) Vorländer, *Id.*, t. CCLXXX, p. 199 (année 1894).

formant de nouveaux éthers correspondants aux anciens, mais moins volatils. Là gît l'intérêt de ces réactions au point de vue doctrinal.

2° La *solubilité* et l'*insolubilité*. On sait quel rôle puissant jouent ces circonstances dans la réaction réciproque des bases et des sels, alors qu'elle est réalisée par la voie humide, au sein de liquides appropriés.

Il n'en est pas de même, pour le moment du moins, en ce qui concerne l'action des alcools sur les éthers; leur rôle est nul.

Je crois toutefois que l'on trouvera des exemples de décomposition d'éthers au sein d'un dissolvant avec formation soit d'un *alcool*, soit d'un *éther insoluble*.

Les éthers nitreux du *glycol éthylénique* et de la *glycérine* me paraissent aptes à constater un fait de ce genre. Ils sont solubles dans l'éther ordinaire, de même que les alcools méthylique, éthylique, etc., qui les décomposent si aisément, alors que le *glycol* et la *glycérine* sont insolubles dans le même dissolvant. On est autorisé à penser que la solution éthérée de ces éthers nitreux fournira un précipité de liquide, *glycol* ou de *glycérine*, par l'addition soit de ces alcools comme tels, soit même de leur solution éthérée. Je n'ai pas été en mesure jusqu'ici de réaliser cette réaction intéressante.

J'ai constaté plus haut que la diacétine éthylénique, dans les conditions ordinaires, se transforme aisément en monoacétine C_2H_4-(OH)-($C_2H_3O_2$) par l'action de l'alcool méthylique. On sait que le glycol est insoluble dans l'éther. Peut-être cette réaction deviendrait-elle complète, si on la réalisait au sein de ce dissolvant, dans des conditions déterminées de température. Les dérivés

tri-acides de la glycérine, dont un si grand nombre sont solubles dans l'éther, mériteraient d'être examinés aussi sous ce rapport. Je me demande par exemple quelle serait l'action de l'alcool méthylique, dans lequel la nitroglycérine se dissout et se conserve, sur la dissolution de ce corps dans l'éther ordinaire, où la glycérine est insoluble.

Je n'ai pas jusqu'ici trouvé de corps aptes à réaliser le fait de la décomposition d'un éther dissous dans un dissolvant, par l'action d'un alcool étranger également soluble dans celui-ci, mais susceptible de former un éther nouveau insoluble.

C. — *Circonstances d'ordre mécanique.* La seule à envisager est la *masse* de l'alcool réagissant.

Dans quelques réactions typiques, telles que l'action de l'acool méthylique sur le nitrite d'amyle (Bertoni) ou sur les anhydrides d'acide, on constate que la quantité théorique de l'alcool réagissant suffit pour déterminer une réaction totale. Il n'en est pas ainsi dans la généralité des cas : il est nécessaire d'employer un excédent d'alcool plus ou moins considérable pour atteindre, dans sa totalité ou dans sa plus grande partie, la quantité de l'éther mis en réaction.

Je rapporterai ici une expérience d'un chimiste anglais, M. James Walker (*), qui montre à l'évidence l'influence puissante exercée par la masse alcoolique réagissante. De l'*oxalate d'éthyle* a été chauffé pendant deux heures, à

(*) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XXVI, p. 1493 (année 1893).

la température de 150°-160°, en vase clos, avec dix fois la quantité théoriquement nécessaire d'alcool méthylique. Après expulsion des alcools CH_4O et C_2H_6O, il est resté de l'oxalate de méthyle, cristallisable et fusible à 51°. Dans les mêmes conditions de température, de pression et de masse, l'*oxalate de méthyle* a été chauffé avec de l'alcool éthylique. Il s'est fait de l'oxalate d'éthyle.

On voit ici deux alcools équivalents numériquement, mais d'intensité fonctionnelle fort différente, se remplacer mutuellement, vis-à-vis d'un même acide, dans des conditions physiques identiques, selon leurs masses réactionnelles respectives.

La masse peut donc compenser, dans certaines conditions, la différence d'intensité fonctionnelle.

M. Vorländer signale un fait analogue en ce qui concerne l'action du *glycol éthylénique* $H_4C_2-(OH)_2$ sur le *succinate d'éthylène* $H_4C_2-(CO-OC_2H_5)_2$: l'expulsion, même partielle, de l'alcool éthylique n'est possible que par un excès de glycol éthylénique (*).

(*) *Lieu cité*, p. 199. « Molekulare Mengen von Aethylester und » Glycol werken wenig auf einander ein, er muss ein Ueberschuss » der letzteren vorhanden sein, doch bleibt die Umwandlung auch » dann unvollständig. »

$$\begin{matrix} H_2C-OH \\ | \\ H_2C-OH \end{matrix} + C_2H_4 < \begin{matrix} CO-O-CrH_5 \\ CO-O-CrH_4 \end{matrix} = HO(C_2H_5) + C_2H_4 < \begin{matrix} CO-OCH_2-CH_2(OH) \\ CO-OC_2H_5 \end{matrix}$$

	Quantités théoriques.	Quantités réelles.
	—	—
Glycol	62	25 grammes
Éther succinique.	174	10 —

donc 25 grammes de glycol au lieu de 3gr,7, quantité théoriquement nécessaire.

A ne juger les choses que par leur résultat, on peut admettre que lors du contact des alcools avec les éthers, les molécules hétérogènes, engagées dans une sorte d'*équilibre mobile*, s'efforcent d'échanger ou tendent à échanger leurs composants correspondants, notamment les radicaux alcooliques, les uns contre les autres, de manière à former un nouvel alcool à côté d'un nouvel éther. C'est au *fait chimique* que revient évidemment, dans les conditions normales ou ordinaires, le gouvernement de ces échanges fractionnaires entre molécules : *l'alcool le plus fort chasse l'alcool faible ou le moins fort devant lui.*

J'entends par conditions *normales* ou *ordinaires* celles où les facteurs réactionnels sont présentés les uns aux autres en quantités moléculairement équivalentes, à la température ordinaire ou sous une faible élévation de température. Mais ces échanges sont influencés profondément, dans leur *quotité* et même dans leur *nature*, par les circonstances extérieures, notamment par la *masse* et la *température*. Je n'essayerai pas de résumer autrement la grande question de l'action des alcools sur les éthers, telle qu'elle se présente dans les faits actuels.

Je tiens, en finissant, à adresser tous mes remerciements à mon assistant, M. Aug. Dewael, pour la part qui lui revient dans ces recherches, au point de vue expérimental.

—

Les courants à extrême fréquence ou les courants calorifiques; par P. De Heen, membre de l'Académie.

(INTRODUCTION A LA THÉORIE ÉLECTRO-MAGNÉTIQUE DU CALORIQUE.)

La matière est constituée de telle manière que si elle est soumise aux mouvements vibratoires du milieu éthéré qui l'environne, on voit apparaître des phénomènes calorifiques, lumineux ou électriques.

Afin de faire apparaître l'une ou l'autre de ces manifestations, il suffit de régler convenablement le temps de la vibration. Lorsque la fréquence du courant atteint celle de la vibration lumineuse ou calorifique, nous dirons qu'il y a *extrême fréquence.*

Lorsque notre organisme est traversé par des courants à très haute fréquence, il cesse de percevoir le phénomène électrique, mais il percevrait le phénomène calorifique si cette oscillation pouvait atteindre la rapidité de l'oscillation de ces rayons.

En réalité, lorsque l'énergie électrique se transforme en chaleur, en traversant un conducteur, cela veut dire que l'énergie électrique du courant continu est transformée en énergie électrique à *extrême fréquence*, le temps de l'oscillation correspondant au temps de l'oscillation calorifique.

Le courant électrique continu ou, plus exactement, les électrons polaires jouent le même rôle vis-à-vis des ions du conducteur que l'archet au déplacement continu vis-

à-vis de la corde tendue, ou encore que la pression continue exercée à l'extrémité d'un tube sonore vis-à-vis de l'air qu'il renferme.

En partant de cette considération, la conception d'une ligne isotherme dans un conducteur correspond à celle d'un fil conducteur parcouru par des courants à *extrême fréquence*, la température étant donnée par la loi de Joule.

Considérons un conducteur A (fig. 1) soumis à l'action d'une source de chaleur S. Toutes les tranches parallèles T, T′ à la face *ab* sont des isothermes (nous faisons abstraction de la conductibilité superficielle et du rayonnement extérieur), et dans notre conception représentent une série de conducteurs parcourus en tous sens par des courants à extrême fréquence et soumis à l'induction mutuelle.

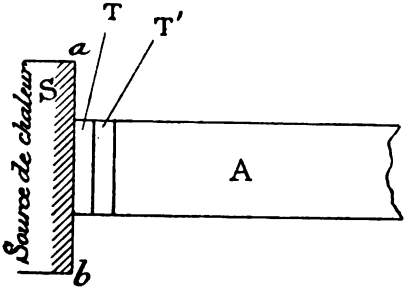


Fig. 1.

Or, l'intensité moyenne du courant induit par un de ces conducteurs sur le conducteur voisin aura pour expression

$$\theta = \frac{iF}{d}.$$

i représentant l'intensité du courant inducteur, F sa fréquence et d la distance de deux branches voisines.

Or, nous pouvons admettre que pour un même métal, lorsque la différence de température entre la série des tranches que l'on considère est faible, que F est constant (*),

$$\theta = i \times \mu.$$

μ étant une constante.

D'autre part, la quantité de chaleur développée dans une tranche, laquelle définira la température absolue de la tranche induite, aura pour expression

$$Q = \frac{kri^2}{425} \times \mu'.$$

Or r, représentant la résistance en fonction de la longueur et de la section du conducteur, est constant. K représente la résistance spécifique du métal considéré. Si nous adoptons toujours les mêmes dimensions, nous pourrons poser $r = 1$, d'où

$$Q = \frac{ki^2}{425} \times \mu' = T \times \text{const.},$$

T représentant la température absolue de la tranche inductrice.

Réciproquement, la quantité de chaleur induite par la tranche subissant cette première induction aura pour expression

$$Q' = \frac{ki'^2}{425} \mu = T' \times \text{const.}$$

(*) La formule de Rubens nous enseigne que les fréquences extrêmes correspondant à l'extrémité du spectre varient proportionnellement à la racine carrée de la température absolue.

La quantité de chaleur qui passera de la première tranche à la deuxième sera déterminée par l'équation

$$Q - Q' = (T - T') \times \text{const.} = \frac{k(i^2 - i'^2)}{425}\mu.$$

Nous pouvons donc dire que la différence de température T—T′ entre la tranche inductrice et la tranche induite est directement proportionnelle à la résistance électrique du métal (ou inversement proportionnelle à sa conductibilité) et directement proportionnelle à la différence des carrés des intensités des courants.

De même, toutes choses étant égales, cette différence de température sera directement proportionnelle à la résistance calorifique ou inversement proportionnelle à la conductibilité calorifique.

Ou, finalement, *la conductibilité calorifique et la conductibilité électrique sont des quantités proportionnelles.*

La température absolue d'une ligne isotherme est, d'autre part, comme on le sait, exprimée par la demi-force vive des éléments; nous aurons donc la relation

$$\frac{Mv^2}{2} = ri^2.$$

La masse M des éléments ou, en d'autres termes, la résistance que ces éléments opposent au mouvement correspond donc à la résistance électrique. La vitesse des éléments correspond à l'intensité du courant. Or, si nous considérons un conducteur,

$$r = k\frac{l}{s},$$

l étant la longueur du conducteur et s sa section, et comme les actions s'exercent indifféremment suivant toutes les directions, nous pourrons poser $l = s$ ou $r = k$.

D'où

$$\frac{Mv^2}{2} = ki^2 = T \times \text{const.},$$

ou

$$i = \sqrt{\frac{T}{k}},$$

ou encore

$$i = \sqrt{\frac{M}{2k} v^2};$$

et puisque $\frac{M}{k} = \text{const.}$,

$$i = v \times \text{const.}$$

Nous pourrons donc dire :

1° *L'intensité des courants à extrême fréquence est directement proportionnelle à la racine carrée du quotient de la température absolue par le coefficient de résistance.*

2° *L'intensité du courant à extrême fréquence est directement proportionnelle à la vitesse des masses mises en jeu.*

La loi de Dulong et Petit pourra s'exprimer par la relation

$$\frac{mv^2}{2} = \rho i^2 = \text{const.}$$

Le produit de la résistance atomique par le carré de l'intensité du courant à extrême fréquence est une constante.

Or, remarquons maintenant que tous les corps solides deviennent incandescents à peu près à la même température, d'où il résulte que la vitesse de vibrations v de l'électron est sensiblement la même pour tous les corps; il en est par conséquent de même de la masse m.

Nous pouvons donc dire que la masse électronique

libre, c'est-à-dire celle qui est susceptible d'être mise en jeu à un moment donné pour émettre ou pour absorber des radiations, est la même pour les masses désignées sous le nom de masses atomiques.

La chaleur ne représente donc pas à proprement parler le mouvement d'agitation des éléments, ainsi que cela est admis pour les gaz, mais ce mouvement d'agitation est proportionnel, pour ces corps supposés parfaits, au mouvement de vibration des électrons.

La différence essentielle qui existe entre le *groupement atome* et le *groupement molécule* se trouve dans cette circonstance que dans le premier cas, à un moment donné, les électrons des ions constitutifs ne peuvent plus être atteints par une oscillation quelconque de l'éther, ce qui rend leur dissociation impossible par les moyens connus, alors que, dans le deuxième cas, rien de semblable ne se manifeste.

Conclusion. — Il résulte donc de ceci que tous les métaux sont parcourus en tous sens par des courants à extrême fréquence, dont l'intensité est proportionnelle à la $\sqrt{}$ du coefficient de conductibilité.

S'il en est ainsi, on peut s'attendre à trouver, lors de leur application sur des organes malades, des actions physiologiques comparables à celles obtenues par les courants à *haute fréquence*.

Cette conclusion s'est présentée tout naturellement à notre pensée, alors que nous ignorions complètement la métallothérapie du Burq (1849) et du Dr Charcot.

Ces agents avaient été désignés sous le nom d'agents *aestégéogènes*. Régnard admet le développement de courants électriques; Vigouroux, une polarité électrique; Schiff, un effet dû à des vibrations moléculaires. On voit,

d'après ce que nous venons de dire, que cette dernière interprétation est l'équivalent de la première.

Lorsqu'un métal rayonne de la chaleur, la fréquence des oscillations fournie par l'étendue du spectre est à peu près la même pour tous les métaux, $F = f(T)$. Cependant, il importe de remarquer que chaque métal est accordé plus ou moins spécialement pour certaines fréquences; c'est ainsi que les courants de l'or sont particulièrement susceptibles de vibrer à la fréquence du jaune et tamisent les oscillations de l'extrémité du spectre.

Il en résulte que le courant fourni variera non seulement en raison directe de la $\sqrt{\ }$ du coefficient de conductibilité, mais présentera, si je puis m'exprimer ainsi, *des nuances* qui dépendront de la nature du métal.

Les actions répulsives du calorique. — Ces actions peuvent se diviser en deux classes, celles que l'on pourrait désigner sous le nom d'apparentes, et qui sont le résultat du mouvement d'agitation des éléments.

La force expansive des gaz se rattache à ce phénomène, mais elle n'exclut pas les actions attractives mutuelles. Ces dernières actions deviennent apparentes lorsqu'on détend un gaz dans le vide; il se produit alors une absorption de chaleur, ainsi que le remarque M. Van der Waals. Mais il est évident, d'autre part, que les chances de rencontre des éléments n'étant pas nulles, si ce mécanisme était seul en jeu, il en résulterait fatalement une condensation finale. D'autre part, les expériences de M. Amagat ont permis de reconnaître que cette action répulsive devient *réelle* pour de très hautes pressions; la détente détermine un dégagement de chaleur.

La matière est donc constituée de telle manière que

les actions attractives des éléments deviennent répulsives du moment où le rapprochement devient suffisant.

Cela étant, prenons le cas le plus simple, celui de l'isotherme d'un corps conducteur, assimilable à un fil parcouru par un courant à *extrême fréquence*, et considérons les électrons *a*, *b*, *a'*, *b'* (fig. 2); ceux-ci étant de signes alternants, *il y aura toujours attraction si l'oscillation n'existe pas.*

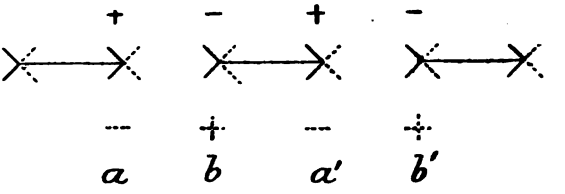


Fig. 2.

Mais ici intervient d'une manière bien inattendue la belle expérience des corps pulsants de Bjerckness, à l'aide de laquelle d'autres physiciens et nous-même avions cru trouver l'origine des actions électriques à distance. Impuissante à rendre compte de la multiplicité des phénomènes électriques, elle nous donne l'explication de l'action répulsive du calorique. En effet, par suite de l'action attractive des électricités de noms contraires, les électrons ne tarderont pas à s'orienter ainsi que l'indique la figure. Mais, d'autre part, en vertu de leur mouvement oscillatoire rapide, *les électrons se comportent également comme les corps pulsants de signes contraires de Bjerckness qui se repoussent.* Il en résulte que *si le rapprochement des éléments atteint une certaine limite, une action répulsive se substituera à l'action attractive.*

Si nous orientons les ions suivant une direction déterminée par le passage du courant, les actions répulsives se

manifesteront d'une manière plus sensible suivant la direction du courant, et il y aura allongement du conducteur.

Remarquons maintenant que cette action répulsive croîtra généralement avec la température, c'est-à-dire avec le nombre de pulsations. Cependant, si une variation de température détermine un dérangement de la position des ions les uns par rapport aux autres, il pourra également se produire un accord moins parfait des pulsations, et dès lors un accroissement de température pourra entraîner une contraction, ainsi que cela se passe pour l'eau, en dessous de 4°.

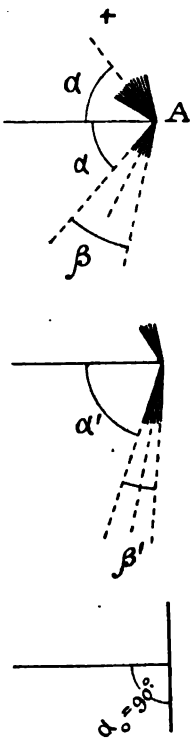


FIG. 3.

Conséquences d'un abaissement de température. — Considérons un électron A électro-positif (fig. 3) vibrant à une température T, l'amplitude de l'oscillation étant β et sa force électromotrice moyenne correspondant à l'angle α.

Si la température s'abaisse, sa tension diminuera, α deviendra α'. Les choses se passeront à peu près comme si une corde vibrante se détendait. L'amplitude β et la vitesse de vibration diminueront. Et à la limite extrême

qui correspond au zéro absolu, nous aurons $\alpha = 90°$, $\beta = 0$.

Le même raisonnement s'applique à l'électron négatif.

Il est facile de voir quelles sont les conséquences que ce mécanisme entraîne.

Les ions perdront progressivement leur caractère électro-positif ou électro-négatif; dès lors apparaîtra l'inaptitude à la réaction chimique observée par Pictet aux basses températures.

D'autre part, les actions répulsives résultant du mouvement pulsant diminueront également, d'où absence de phénomène de dissociation.

Par suite de la diminution des actions répulsives, les électrons se rapprocheront; ils seront, dès lors, plus aptes à subir des actions d'influence mutuelles sous l'action d'électrons polaires; dès lors, la conductibilité croîtra.

Enfin, si le zéro absolu était réalisable dans l'univers, l'énergie électrique subsisterait intégralement avec une tension nulle.

Les électrons présentent la forme de disques tournants, d'où la possibilité de l'existence au zéro absolu d'un gaz formé d'*ions libres*, condition qui est sensiblement réalisée dans les nébuleuses.

Un pareil gaz étant du reste comparable, à certains égards, aux gaz que nous connaissons :

1° De même que les gaz ordinaires, les éléments seraient doués d'actions répulsives *apparentes*, correspondant au mouvement d'agitation dont l'origine se trouve dans le mouvement de rotation des éléments;

2° A l'inverse des gaz que nous connaissons, toute action attractive ou répulsive, que l'on désigne sous le

nom d'action atomique ou moléculaire, est supprimée; l'action newtonienne seule subsiste.

Remarquons maintenant que dans le voisinage du zéro absolu, ces gaz formés d'ions pourront déjà émettre les oscillations lentes que l'on désigne sous le nom d'oscillations à haute fréquence, oscillations qui se transmettent par induction d'électron à électron et se comportent à peu près comme l'oscillation lente de l'archet du violoniste vis-à-vis de la corde vibrante. A cette oscillation très lente s'en superposeront donc d'autres excessivement rapides, qui communiqueront à ces gaz la propriété d'être par eux-mêmes luminescents aux plus basses températures. Ils ne sont, du reste, autre chose que nos gaz très raréfiés, parcourus par des courants à haute fréquence.

La hauteur des notes lumineuses rendues par ces électrons qui se comportent maintenant comme de véritables plaques vibrantes, pliant alternativement dans deux sens opposés, suivant le sens du mouvement de l'archet, dépendra des dimensions de la plaque ou de l'électron.

La conductibilité calorifique, le pouvoir absorbant et la couleur des corps.

Corps conducteurs. — Lorsqu'une oscillation lumineuse ou calorifique atteint la surface d'un métal, les ions qui constituent ce corps peuvent ou non vibrer à l'unisson, de même que l'onde sonore détermine ou ne détermine pas la vibration du diapason.

S'il en est ainsi, les ondes accordées avec les ions de la substance que l'on considère feront vibrer les ions

superficiels, lesquels restitueront en tout ou partiellement l'énergie reçue au milieu ambiant, sous forme de rayon réfléchi.

Les ondes qui auront été amorties verront, au contraire, leur énergie se transformer en énergie de vibration électronique, c'est-à-dire en chaleur.

Le pouvoir réflecteur nous donne donc la mesure de l'élasticité des électrons d'une substance donnée, de la faculté qu'ils possèdent de vibrer sous l'action d'une oscillation de l'éther qui les baigne, ou encore de la faculté de transmettre de couche en couche une oscillation à extrême fréquence. *Les corps doués du plus grand pouvoir réflecteur sont donc, en général, les meilleurs conducteurs de la chaleur et de l'électricité.*

La couleur d'un métal par réflexion sera donc déterminée par les ondes qui sont accordées avec les ions superficiels; les rayons non accordés sont absorbés ou passent si la lame est suffisamment mince.

L'or est jaune par réflexion et vert par transparence.

Les substances aniodynamiques, diélectriques et, par conséquent, théoriquement transparentes, ne sont jamais vues par réflexion (nous faisons abstraction de la réflexion spéculaire); pour celles-ci, l'oscillation se propage en pleine matière ou s'amortit en se transformant en chaleur; il n'y a donc pas de réflexion proprement dite. Des oscillations qui n'ont pas été amorties pénètrent à une certaine profondeur, où, par suite de la non-homogénéité, elles peuvent rencontrer des faces orientées de manière à déterminer la *réflexion spéculaire*. Ces rayons reviennent donc vers la surface tout en ayant été soumis aux mêmes actions que les rayons vus par transparence.

La surface d'un diélectrique déterminant la *réflexion*

spéculaire serait comparable à une membrane tendue, capable de réfléchir les vibrations sonores de toutes les longueurs d'ondes. Au contraire, la *réflexion métallique* serait comparable à une série de diapasons ne réfléchissant que les radiations pour lesquelles ils sont accordés.

Le premier mode de réflexion serait *électronique;* le deuxième mode, *ionique.*

Ce sont donc les *électrons* qui déterminent le phénomène de l'électrisation *de surface* par frottement, qui déterminent la réflexion spéculaire.

Ce sont les *ions* qui déterminent par frottement le courant en pleine matière, qui déterminent la réflexion métallique.

L'expérience nous montre, en effet, que l'électrisation *de surface* par frottement d'un métal est toujours nulle ou négligeable, contrairement à ce qui se passe pour les diélectriques. On remarque dès lors qu'il n'y a pas de réflexion spéculaire.

Si l'on reçoit les rayons réfléchis d'un miroir en cuivre sur une glace dépolie, on constate la teinte rouge; il est donc rouge par réflexion. Mais si l'on opère de la même manière avec un verre rouge, il ne se produit plus de coloration; il est donc incolore par réflexion; cette réflexion est spéculaire ou électronique.

Indice de réfraction et capacité. — Si l'on considère un diélectrique D (fig. 4) transmettant l'influence d'électrons polaires *e*, *e'*, le mouvement giratoire de ceux-ci aura pour conséquence d'orienter les électrons des molécules du diélectrique et d'emmagasiner, dès lors, une certaine quantité d'énergie correspondant à la capacité inductive spécifique. Cette quantité d'énergie maximum, qu'un

diélectrique sera capable de fixer, sera proportionnelle à la masse μ des électrons.

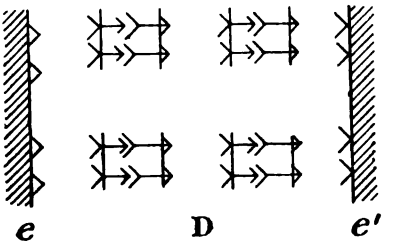


Fig. 4.

D'autre part, considérons un rayon lumineux pénétrant dans un diélectrique parfaitement transparent.

Avant de pénétrer dans le milieu, nous aurons la relation

$$V_0 = \lambda v_0,$$

V_0 représentant la vitesse de la lumière dans le vide, λ la longueur d'onde et v_0 la vitesse des éléments d'éther normalement au sens de la propagation. Si nous représentons par m la masse de ces éléments, leur force vive sera mv_0^2.

Mais lorsque le rayon aura pénétré dans le diélectrique, l'énergie de vibration n'aura pas été modifiée, mais la masse vibrante sera maintenant représentée par la masse μ des électrons. Nous aurons donc

$$mv_0^2 = \mu v^2,$$

v représentant cette même vitesse dans le diélectrique.

Comme la longueur d'onde est restée la même, v sera

proportionnel à la vitesse V de propagation dans ce milieu. D'où

$$mV_0^2 = \mu V^2.$$

Pour un autre diélectrique, nous aurons de même

$$mV_6^2 = \mu_1 V_1^2.$$

Combinant ces deux relations, il vient

$$\frac{\mu}{\mu_1} = \frac{V_1^2}{V^2} = \frac{n^2}{n_1^2},$$

n et n_1 représentant les indices de réfraction correspondants. Et si nous remarquons que les capacités que nous représenterons par k et k_1 sont proportionnelles à μ et μ_1, nous aurons finalement

$$\frac{k}{k_1} = \frac{n^2}{n_1^2},$$

c'est-à-dire la relation de Maxwell.

Ceci suppose que l'élasticité des électrons est la même que celle de l'éther libre, comme l'indique la formule de Newton.

Les recherches de Kundt montrent que dans les conducteurs la vitesse de propagation de la lumière est inversement proportionnelle aux résistances électriques et calorifiques.

Nous avons donc la relation

$$\frac{V_1}{V} = \frac{R}{R_1}.$$

D'autre part, si nous admettons, ainsi que nous l'avons dit au commencement de ce travail, que la résistance

électrique représente la résistance au mouvement, c'est-à-dire la masse des électrons, nous aurons

$$\frac{R}{R_1} = \frac{\mu}{\mu_1}.$$

Ensuite, d'après la formule de Newton, nous avons

$$\frac{V_1^2}{V^2} = \frac{e_1\mu}{e\mu_1} = \frac{R^2}{R_1^2},$$

e et e_1 représentant l'élasticité, ou

$$\frac{e_1}{e} = \frac{\mu}{\mu_1},$$

et finalement

$$\frac{R}{R_1} = \frac{e_1}{e},$$

ce que l'on peut exprimer en disant que *la résistance à la propagation de l'électricité sera d'autant plus grande que l'élasticité des électrons sera plus petite.* De même que dans le phénomène de la propagation du son.

Si nous reprenons la relation

$$\frac{e_1}{e} = \frac{\mu}{\mu_1},$$

nous remarquerons que l'élasticité du milieu éthéré varie en raison inverse de la densité de l'éther. Ce milieu se comporte donc comme étant formé d'éléments exerçant les uns sur les autres des actions attractives d'autant plus grandes que la masse des éléments est elle-même plus grande, ou encore une force expansive d'autant plus grande que la masse de ces éléments est plus petite.

Cela étant, la formule de Newton

$$V = \sqrt{\frac{e}{\mu}}$$

pourra encore s'écrire

$$V = a\sqrt{\frac{1}{\mu^2}},$$

a représentant une constante, ou

$$V = \frac{a}{\mu}.$$

La vitesse de propagation du mouvement vibratoire dans le milieu éthéré varie donc en raison inverse de la densité de ce milieu.

Si nous admettons cette relation pour les diélectriques, l'équation de Maxwell, au lieu de s'écrire sous la forme

$$\frac{k}{k_1} = \frac{n^2}{n_1^2},$$

se mettra sous la forme

$$\frac{k}{k_1} = \frac{n}{n_1}.$$

La *capacité électrique* représente la quantité d'*énergie de tension électronique* que la matière est susceptible d'emmagasiner. Cette quantité croîtra avec la masse des électrons mis en jeu.

La *capacité calorifique* représente la quantité d'*énergie de pulsation* que la matière est susceptible d'emmagasiner. Cette quantité dépendra à la fois de la masse des électrons et de l'énergie de dilatation absorbée par ces pulsations.

La *conductibilité calorifique* représentera la quantité d'énergie de pulsation induite de tranche en tranche; elle sera également une fonction de la masse des électrons pulsants.

Il est encore impossible, dans l'état actuel de nos connaissances, de définir le rapport exact qui doit unir ces trois ordres de grandeurs; tout ce que l'on peut affirmer, c'est qu'elles sont toutes trois fonction de la masse des électrons.

Constatons dès à présent que, de tous les liquides, c'est l'eau qui a à la fois la plus grande capacité électrique, la plus grande capacité calorifique et la plus grande conductibilité calorifique.

Il est également intéressant de remarquer que si l'on compare les divers termes de la série des alcools, on trouve pour la conductibilité et la constante diélectrique les nombres suivants, qui varient à peu près dans le même rapport :

	Constante diélectrique.		Conductibilité calorifique.	
	—		—	
Eau	85	1.00	0.14	1.00
Alcool méthylique .	32.6	0.38	0.049	0.35
Alcool éthylique . .	27.0	0.31	0.049	0.35
Alcool propylique. .	22.8	0.26	0.037	0.26
Alcool amylique . .	15.9	0.18	0.034	0.24

La loi de Maxwell et les relations que nous venons d'indiquer ne peuvent présenter le caractère de précision de celle que nous avons indiquée tout d'abord.

Les grandeurs mises en jeu ne dépendent, en effet, pas seulement de la densité moyenne de l'éther ou des électrons, mais aussi de leur disposition et de la masse de

ceux-ci considérée individuellement. Ces relations nous indiquent simplement que nous sommes sur la trace de la vérité, mais beaucoup de connaissances nous manquent pour les compléter.

Les manifestations électriques dans les diélectriques. — La matière diélectrique doit être considérée comme formée d'un certain nombre de molécules isolées, constituées elles-mêmes par un certain nombre d'ions, dont les électrons sont capables de subir à distance des actions d'influence dans l'état statique, des actions d'induction magnétostatique dans le cas d'une variation de tension. L'image du diélectrique soumis à l'action d'électrons polaires sera donc représentée par la figure 5.

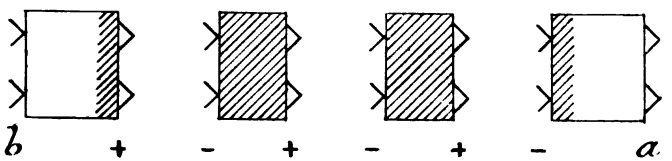


Fig. 5.

Pour ce qui concerne le conducteur, il y a lieu de compléter et même de modifier une conclusion de notre première note. Ici, la substance étant iodynamique, des ions α (fig. 6) parcourent dans les deux sens les espaces intermoléculaires.

Si ces ions étaient immobiles, nous aurions la représentation statique par la figure 6; mais comme il n'en est pas ainsi, à ce phénomène d'influence viendra se superposer l'action magnétostatique *qui différencie le courant*

proprement dit du phénomène de l'influence dans les diélectriques.

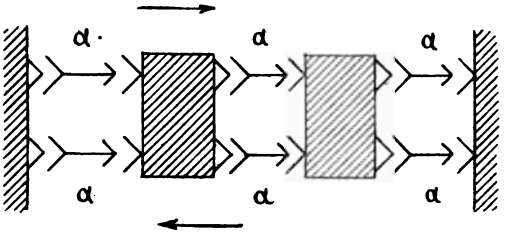


Fig. 6.

Remarquons, en effet, que dans la conception simple du courant telle que nous l'avions imaginée, si l'on vient à décharger les faces *a* et *b* (fig. 5), les autres électrons conservent leur état d'équilibre primitif et l'état normal ne se reproduit pas.

C'est l'état de mouvement des ions α qui détermine le courant dans un sens déterminé. En effet, considérons par exemple l'ion *m* (fig. 7), dont le sens du mouvement est indiqué par la flèche.

Lorsque l'électron négatif α se rapproche de l'électron positif β, il tend à devenir plus positif, moins négatif; l'électron α′, s'écartant de β′, tendra à devenir plus positif. L'inverse aura lieu pour l'ion *m′*, dont le mouvement s'exécute en sens contraire.

Cela étant, ces mouvements s'exécutant en sens contraire, la tension *moyenne* des électrons des surfaces A et B sera la même que celle des surfaces *a* et *b*, mais elles oscilleront entre deux valeurs limitées, si l'on passe d'un électron à l'autre.

Donc ici, à l'inverse de ce qui se passe dans le diélectrique, si l'on pouvait faire disparaître toute tension des sections A, B d'un conducteur mis en circuit, celle-ci

réapparaîtrait après un instant, grâce à l'induction développée par les ions en mouvement.

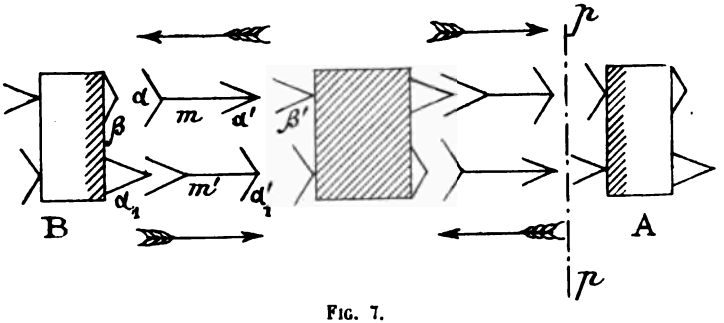


Fig. 7.

Si l'on vient à couper le conducteur suivant un plan *p* (fig. 7) et si l'on sépare les deux tronçons, les électrons négatifs, en s'éloignant des électrons positifs, verront leur tension s'accroître notablement en vertu de l'induction magnétostatique, et nous verrons apparaître l'étincelle d'extracourant. L'inverse se produira en rapprochant les deux tronçons.

Nous voyons que dans les conducteurs, la propagation de ce que l'on appelle courant est due : 1° à l'influence qui détermine l'orientation des ions et des électrons; 2° à une action magnétostatique dont nous n'avons pas tenu compte dans notre première note et qui résulte du rapprochement et de l'écartement des électrons, grâce à l'état iodynamique de la matière conductrice.

Nous voyons également qu'il nous sera possible d'obtenir exactement le même résultat à l'aide de la matière diélectrique au moment où nous modifierons, ou bien au moment de l'apparition des électrons polaires. Le courant instantané de Maxwell est donc bien réel, et nous sommes

heureux de ne pas nous trouver en contradiction à cet égard avec l'illustre physicien, contrairement à ce que nous avions pensé d'abord.

Les courants à haute et à extrême fréquence peuvent donc se propager dans les diélectriques, et il en est par conséquent de même pour la chaleur.

Donc le diélectrique, à l'opposé du conducteur, doit être considéré comme formé par une série de molécules isolées les unes des autres et renfermant elles-mêmes des ions orientés suivant certaines directions. Si ces molécules sont elles-mêmes orientées, on obtient le cristal.

L'image d'une substance cristalline diélectrique serait ainsi représentée par la figure 8.

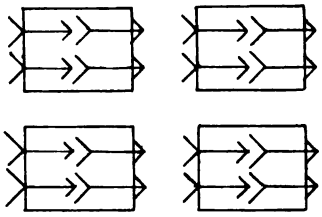


Fig. 8.

Remarquons d'abord que dans cet état les charges superficielles ne peuvent devenir apparentes, celles-ci se comportant absolument comme des charges a et b (fig. 9) obtenues par influence à l'aide d'un conducteur central A, portant deux charges de noms contraires. Des charges développées en a', b' et éliminées ne renaîtront pas.

Mais si l'on vient à augmenter la température, il se produit un accroissement de l'intensité du courant à extrême fréquence et *l'angle* α (fig. 3) *devient plus petit;* dès lors, bb' tend à devenir entièrement négatif, aa' entièrement positif pendant tout le temps de l'échauffement. Lorsque

la température s'abaisse, l'induction magnétostatique se produit en sens contraire.

Tel est le phénomène qui se manifeste notamment pour la tourmaline.

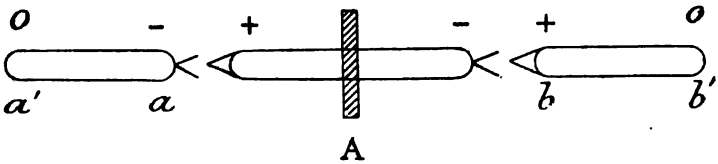


Fig. 9.

La cause des manifestations que nous désignons sous le nom de chaleur, de lumière et d'électricité se résumerait donc comme il suit : Il y a apparition du phénomène électrique si, par un procédé quelconque, on maintient les électrons des ions orientés suivant une direction donnée, ainsi que la figure 10 l'indique.

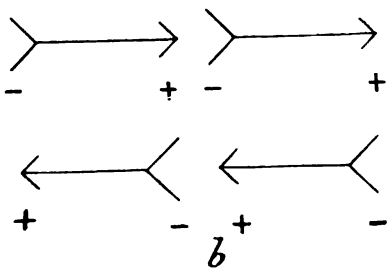


Fig. 10.

S'ils passent de la forme *a* à la forme *b* et réciproquement, plusieurs milliards de fois à la seconde, il y a manifestation du phénomène calorifique.

Cette oscillation peut se transmettre au milieu ambiant sous forme de rayon calorifique ou lumineux, et peut se communiquer à d'autres corps éloignés.

Un exemple imagé est celui qui nous est fourni par le frottement, déterminant à la fois la chaleur et l'électricité. On peut comparer le corps frottant à un archet agissant sur une plaque vibrante. La flexion dans un sens déterminé représente l'action électrique, la vibration, l'action calorifique.

Il n'est donc pas plus nécessaire d'imaginer un agent particulier pour expliquer l'électricité qu'il n'est nécessaire de le faire pour expliquer la chaleur.

Ces manifestations sont la conséquence immédiate de la forme et du mouvement des éléments qui constituent la matière, forme qui est du reste très éloignée de ce que l'on avait supposé en comparant les éléments matériels à des points gravitant les uns autour des autres, à peu près comme cela se passe dans le monde sidéral.

Il est également intéressant de remarquer qu'il existe entre l'énergie de l'électron et l'énergie calorifique à une température donnée, la même différence que celle qui existe entre cette énergie calorifique et l'énergie développée par une différence de température.

En effet, l'énergie de l'ion n'est capable de développer du calorique dans un corps qu'à la condition qu'il y ait différence de tension. L'énergie calorifique n'est capable de développer un travail qu'à la condition qu'il y ait différence de température.

La physique de l'avenir est donc destinée à se fondre en un chapitre unique, dans lequel l'élément matériel jouera le rôle d'un diapason féerique, manifestant les apparences de chaleur, de lumière ou d'électricité, conséquences immédiates de la rotation et de l'oscillation d'un tore doué d'une incomparable élasticité : l'électron.

OUVRAGES PRÉSENTÉS.

—

Errera (*L.*). Recueil de l'Institut botanique, tome V, 1902.

Darwin (*Charles*). Observations géologiques sur les îles volcaniques explorées par l'expédition du « Beagle », et notes sur la géologie de l'Australie et du cap de Bonne-Espérance. Traduit de l'anglais sur la 3e édition, par A.-F. Renard. Paris, 1902; in-8° (IX-218 p.).

Lagrange (*Eug.*). Sur les mouvements sismiques et les perturbations magnétiques du commencement de mai, à la station d'Uccle. Paris, 1902; extr. in-4° (3 p.).

A la mémoire de François Deruyts, 19 février 1864 — 23 février 1902.

Delheid (*Ed.*). Contribution paléontologique à l'étude de l'étage pliocène supérieur poederlien, à Anvers. Bruxelles, 1887; extr. in-8° (6 p.).

— Communications faites à la séance du 12 septembre 1896 de la Société royale malacologique de Belgique. Bruxelles, 1896; extr. in-8° (7 p.).

— Nouvelles découvertes dans l'argile de Boom (oligocène moyen). Bruxelles, 1898; extr. in-8° (9 p.).

— Une marmotte préquaternaire. Bruxelles, 1900; extr. in-8° (3 p.).

— Quelques mots sur un sirénien de l'argile de Boom. Un scombéridé du même terrain. Bruxelles, 1902; extr. in-8° (3 p.).

Doudou (*Ernest*). Traces laissées par l'homme préhistorique sur le territoire de Seraing-sur-Meuse. Soignies, 1902; extr. in-8° (8 p.).

De Pauw (*L.-F.*). Contribution à l'étude de l'Iguanodon Bernissartensis. Essai de reconstitution de l'Iguanodon dans le milieu où il vivait. Mons, 1902; in-8°.

Van den Broeck (*Ernest*). Présentation d'un fragment de la météorite de Lesve resté non décrit ni figuré. Bruxelles, 1898; extr. in-8° (8 p.).

— Nouvelles recherches et constatations à Han-sur-Lesse

(en collaboration avec E.-A. Martel). Bruxelles, 1898; extr. in-8° (20 p.).

Van den Broeck (*Ernest*). Note sur une nouvelle méthode de reconnaissance de l'origine des eaux captées dans les calcaires pour l'alimentation en eaux potables. Bruxelles, 1898; extr. in-8° (4 p.).

— La Géologie appliquée et son évolution. Bruxelles, 1900; extr. in-8° (15 p.).

— Quelques détails sur le phénomène naturel ayant fait croire, dans la région de Gap, à l'éruption d'un volcan. Bruxelles, 1901; extr. in-8° (7 p.).

— Intéressantes découvertes pour la flore du gisement de Bernissart. Bruxelles, 1901; extr. in-8° (4 p.).

— Quelques observations nouvelles faites à Furfooz le 12 octobre 1901, à l'occasion d'une excursion de la Société d'archéologie de Bruxelles. Bruxelles, 1902; extr. in-8° (10 p.).

— Les grès erratiques du sud du Démer et dans la région de La Herck. Bruxelles, 1902; extr. in-8° (5 p.).

— État actuel en Belgique de l'étude des corrélations grisouto-sismiques. Paris, 1901; extr. in-8° (6 p.).

— Nouvelles fouilles dans les grottes de la région de Furfooz. Bruxelles, 1901; extr. in-8° (6 p.).

— La manifestation du 9 mars au Muséum d'histoire naturelle de Paris, à l'occasion du cinquantenaire scientifique de M. le Prof^r Alb. Gaudry. Bruxelles, 1902; extr. in-8° (8 p.).

— Les coupes du gisement de Bernissart. Caractères et dispositions sédimentaires de l'argile ossifère du Cran aux Iguanodons. Bruxelles, 1902; extr. in-8° (28 p.).

— Le wealdien du Bas-Boulonnais et le wealdien de Bernissart considérés comme se rapportant au jurassique supérieur. Bruxelles, 1902; extr. in-8° (7 p.).

Ministère de l'Agriculture. Monographie agricole de la région des Polders. 1902 (VI-85 p.).

Ministère des Affaires étrangères. Catalogue de la Bibliothèque, table alphabétique du tome III et supplément. Bruxelles, 1901; in-8°.

ACADÉMIE ROYALE DE BELGIQUE

BULLETIN

DE LA

CLASSE DES SCIENCES

1902. — N° 8.

CLASSE DES SCIENCES.

Séance du 2 août 1902.

M. Éd. Van Beneden, directeur, président de l'Académie.

M. le chevalier Edmond Marchal, secrétaire perpétuel.

Sont présents : MM. G. Dewalque, C. Malaise, F. Folie, J. De Tilly, Ch. Van Bambeke, G. Van der Mensbrugghe, W. Spring, Louis Henry, M. Mourlon, P. De Heen, C. Le Paige, J. Deruyts, Léon Fredericq, J.-B.

Masius, J. Neuberg, A. Lancaster, L. Errera, Julien Fraipont, *membres;* Ch. de la Vallée Poussin, *associé;* Pol. Francotte, A. Gravis, *correspondants.*

MM. Mansion, Brialmont, Crépin, Terby et Pelseneer prient la Classe de bien vouloir excuser leur absence.

CORRESPONDANCE.

La Classe prend notification de la mort de Hervé-Auguste-Étienne Faye, doyen d'ancienneté de l'Académie des sciences de Paris, né à Saint-Benoît-du-Sault (Indre) le 5 octobre 1814, décédé à Passy (Paris) le 4 juillet 1902.

M. le Secrétaire perpétuel fait savoir en même temps qu'il s'est empressé d'adresser à la veuve de l'illustre défunt, que la Classe s'honorait de compter parmi ses associés, les condoléances de l'Académie.

Il est également donné notification à la Classe de la mort du docteur Gaetano Negri, sénateur du Royaume et président de l'Institut lombard des sciences et des lettres, ainsi que de la mort de M. Riccardo Felici, professeur émérite de physique à l'Université de Pise.

— M. le Ministre de l'Industrie et du Travail communique un arrêté royal en date du 20 décembre 1901, ouvrant, à partir du 1er juillet 1902, la septième période

quinquennale du prix de 10,000 francs (fondé par le docteur Guinard), à accorder à celui qui aura fait le meilleur ouvrage ou la meilleure invention pour améliorer la position matérielle ou intellectuelle de la classe ouvrière en général et sans distinction.

Le même Ministre demande, conformément à l'article 2 de cet arrêté, que l'Académie lui soumette une liste double de candidats désignés par les Classes des sciences et des lettres pour la formation du jury.

Cette liste a été envoyée à M. le Ministre.

— M. le Ministre de l'Intérieur et de l'Instruction publique envoie, pour la bibliothèque de l'Académie, un exemplaire du Recueil de cytologie : *La Cellule,* tome XIX, 2e fascicule. — Remerciements.

— Hommages d'ouvrages :

1° *Sur une bactérie de grandes dimensions :* Spirillum collosus; par L. Errera;

2° *Ueber die oberflächlichen Nervenkerne im Marke der Vögel und Reptilen;* par A. Kölliker, associé;

3° *Flore analytique et descriptive des provinces de Namur et de Luxembourg;* par E. Pâque, S. J. (présenté par M. Fr. Crépin, avec une note qui figure ci-après);

4° *Annuaire astronomique de l'Observatoire royal de Belgique, 1903;* par G. Lecointe, directeur. — Remerciements.

— L'Institut royal vénitien des sciences, lettres et arts envoie le programme de ses concours.

— Travaux manuscrits à l'examen :

1° *Sur la période du mouvement absolu d'un point de la Terre autour de l'axe instantané;* par F. Folie. — Commissaires : MM. Le Paige et Lagrange;

2° *Sur l'alcool bifluoré;* par Fréd. Swarts. — Commissaires : MM. Spring et Henry;

3° *Influence de la pression sur la propagation de l'explosion dans les gaz;* par Alex. de Hemptinne. — Commissaires : MM. Spring et De Heen;

4° *Sur l'absence de chromogènes dans les cellules des betteraves;* par Jean Krutwig. — Commissaire : M. Spring;

5° *Sur la division des angles;* lettre de M. le Dr Raths, de Bonn. — Commissaire : M. Neuberg;

6° *Sciences naturelles. Forces naturelles. Notes sur les moulins à vent, etc.;* par Delaey. — Commissaire : M. De Heen;

7° *Action des injections intraveineuses de propeptone sur la pression dans l'artère et la veine pulmonaires;* par P. Nolf. — Commissaires : MM. Fredericq et Masius.

RÉSULTATS DU CONCOURS ANNUEL DE 1902.

(Délai pour la remise des travaux : 1er août 1902.)

SCIENCES MATHÉMATIQUES ET PHYSIQUES.

DEUXIÈME QUESTION.

On demande des recherches nouvelles sur la viscosité des liquides.

Un manuscrit a été reçu; il porte la devise : *Nec aspera terrent.* — Commissaires : MM. Van der Mensbrugghe, De Heen et Spring.

SIXIÈME QUESTION.

Faire l'historique et la critique des expériences sur l'induction unipolaire de Weber et élucider, au moyen de nouvelles expériences, les lois et l'interprétation de ce fait physique.

Un manuscrit a été reçu; il porte la devise : *To be or not to be, that is the question.* (Hamlet.) — Commissaires : MM. Lagrange, Van der Mensbrugghe et De Heen.

SCIENCES NATURELLES.

SEPTIÈME QUESTION.

On demande de nouvelles recherches sur la formation des substances albuminoïdes chez les végétaux.

Un manuscrit a été reçu; il porte la devise : *Solem quis dicere falsum auserit* (Virgile). — Commissaires : MM. Errera, Jorissen et Fredericq.

— M. E. Waymouth-Reid, B. A., M. B., F. R. S., professeur de physiologie à l'University College de Dundee, doyen de la Faculté de médecine de l'Université de Saint-Andrew, envoie quatre brochures, en vue de prendre part

au concours pour la quatrième question des sciences naturelles :

On demande des recherches nouvelles sur le rôle de la pression osmotique dans les phénomènes de la vie animale.

Elles portent les titres suivants :

On intestinal absorption, especially on the absorption of serum, peptone and glucose, in-4° ;

Gelatine filters. — Transport of fluid by certain epithelia. — Intestinal absorption of maltose. — Intestinal absorption of solutenis, broch. in-8°.

Il sera répondu à M. Waywouth-Reid que le règlement exclut des concours tout ouvrage déjà livré à la publicité et portant le nom de l'auteur.

NOTE BIBLIOGRAPHIQUE.

Flore analytique et descriptive des provinces de Namur et de Luxembourg ; par E. Pâque (1).

L'ouvrage que nous avons l'honneur de présenter à l'Académie au nom de son auteur, M. E. Pâque, est le fruit de recherches personnelles très consciencieuses.

---

(1) Volume in-8° de XXXII-594 pages, avec 341 figures et une carte. Namur, 1902. Wesmael-Charlier.

L'auteur a, en outre, coordonné d'une manière très heureuse tous les travaux relatifs aux flores de Namur et de Luxembourg publiés depuis un demi-siècle.

FRANÇOIS CRÉPIN.

RAPPORTS.

Sur l'avis de M. Spring, le *Bulletin* renfermera une note de M. Krutwig, intitulée : *Sur l'absence de chromogènes dans les cellules des betteraves.*

— Une lettre de M. le Dr Raths, de Bonn, *Sur la division des angles*, est déposée aux archives après avis de M. Neuberg.

Sur la tension des gaz du sang veineux ;
par A. Falloise, assistant à l'Université de Liége.

Rapport de M. Masius, premier commissaire.

« Le Dr Falloise, dans une série d'expériences qui font l'objet du présent travail, détermine la tension des gaz du sang veineux. Il se sert, dans cette étude, de l'aérotonomètre de Léon Fredericq, qui offre sur l'appareil de Pflüger une supériorité bien appréciée par la plupart des physiologistes.

Les expériences sont faites sur des chiens de forte taille dont le sang est rendu incoagulable par des procédés divers.

Chez les chiens à sang peptoné, — s'il n'est pas tenu compte des résultats fournis par les chiens agonisants du fait de l'injection de peptone, — la tension de CO^2 dans le sang veineux est en moyenne de 6 °/₀ de 1 atmosphère (7.59 comme maximum et 4.5 comme minimum); la tension de l'oxygène est de 3.9 (5.2 comme maximum et 2.4 comme minimum).

M. Falloise trouve que la tension de CO^2 du sang veineux est le plus élevée dans la crurale, le plus basse dans la jugulaire, tandis que la tension de l'oxygène est le plus haute dans cette dernière.

Les expériences de l'auteur démontrent l'influence de l'agonie sur la tension des gaz du sang veineux : la tension de CO^2 s'élève à 9 °/₀, et celle de l'oxygène s'abaisse jusqu'à 1.2 °/₀ de 1 atmosphère.

Les chiens qui ont reçu une injection intraveineuse d'extrait aqueux de têtes de sangsues, ou dont le sang a subi la défibrination fournissent les mêmes résultats que les chiens à sang peptoné : en effet, la tension moyenne de CO^2 est environ de 6 °/₀ d'une atmosphère, celle de l'oxygène de 3.6 °/₀.

Ces chiffres sont plus élevés que ceux de Wolffberg, Nussbaum et Strassburg.

Le travail de M. Falloise est une contribution importante à l'étude de la tension des gaz du sang veineux. J'ai l'honneur de proposer à la Classe l'impression de cette

note et de la planche y annexée dans le *Bulletin* de la séance. »

M. Fredericq déclarant se rallier aux conclusions du premier commissaire, celles-ci sont adoptées par la Classe.

—

Influence de la pression sur la décharge électrique dans les gaz; par A. de Hemptinne.

Rapport de M. De Heen, premier commissaire.

« Le travail de M. de Hemptinne constitue une contribution intéressante aux lois qui régissent le phénomène de la décharge électrique dans les gaz.

L'auteur détermine les variations des potentiels explosifs avec la pression, lorsque celle-ci varie de 10 à 70 atmosphères, et trouve un rapport entre les grandeurs qu'il détermine et le chemin moyen des molécules.

J'ai l'honneur de proposer l'insertion de la note de M. de Hemptinne dans le *Bulletin* de la séance. »

M. Spring, second commissaire, déclarant se rallier aux conclusions de son savant confrère, M. P. De Heen, celles-ci sont adoptées par la Classe.

—

Action des injections intraveineuses de propeptone sur la pression dans l'artère et la veine pulmonaires; par P. Nolf, chargé de cours à l'Université de Liége.

Rapport de M. Léon Fredericq, premier commissaire.

« On connaît, depuis Schmidt-Mühlheim, l'action dépressive énergique que produisent les injections intraveineuses rapides de propeptone sur la tension artérielle.

Les travaux récents très complets de Thompson ont démontré que cette chute de pression était due à une action paralysante de la substance active sur la paroi vasculaire elle-même, c'est-à-dire sur l'appareil vasomoteur périphérique. Thompson démontra, en outre, que les vaisseaux des différents organes sont inégalement sensibles à l'action de la propeptone, ceux de l'intestin et surtout du foie possédant une susceptibilité toute particulière, les reins et plus encore les muscles étant beaucoup moins touchés.

Ces expériences sont en accord avec les observations directes des auteurs précédents (Grosjean, etc.), qui avaient déjà noté la congestion intense des vaisseaux de l'aire splanchnique.

Aucun physiologiste ne s'était jusqu'aujourd'hui occupé de l'action de la propeptone sur la circulation pulmonaire et plus spécialement sur la motricité des vaisseaux pulmonaires. Cette lacune est comblée par les expériences de M. Nolf.

Si l'on injecte rapidement une solution concentrée de propeptone dans la veine jugulaire d'un chien anesthésié

par la morphine et le chloroforme, dont on enregistre la pression sanguine simultanément dans la carotide, l'artère et la veine pulmonaires, on observe le plus souvent des changements de la pression artérielle absolument inverses dans les deux circulations. Tandis que, peu de temps après le début de l'injection, il se produit une chute notable et progressive de la pression carotidienne, au contraire le manomètre en communication avec l'artère pulmonaire indique ordinairement une hausse considérable, souvent plus forte que celle obtenue dans une expérience d'asphyxie poussée à ses dernières limites. Cette hausse atteint habituellement son maximum entre soixante et quatre-vingt-dix secondes après le début de l'injection. Il lui succède une chute lente et progressive amenant au bout de quelques minutes (2-15) une dépression très marquée, qui coïncide avec le minimum de pression observé dans la grande circulation.

La hausse de pression pulmonaire n'existe pas dans tous les cas : sur des chiens dont le vide pleural a été rétabli (procédé L. Fredericq) et qui n'ont pas été soumis à des expériences préalables, elle fut notée deux fois sur trois.

Chez des chiens à poitrine ouverte avec respiration artificielle, elle se montra onze fois, fut absente trois fois (sur quatorze expériences).

Quand la hausse pulmonaire ne se montre pas, elle est remplacée par une chute, qui semble parallèle à la chute carotidienne, tout en se déclarant un peu après celle-ci (10″ à 30″).

L'existence chez certains animaux d'une chute de pression pulmonaire parallèle à la chute de pression générale indique déjà que ce ne sont pas des raisons

mécaniques pures qui pourront expliquer la hausse habituelle. On pourrait, en effet, admettre que par suite de la dilatation des artérioles de la circulation générale, il se fait un afflux plus facile et plus abondant du sang par les voies de retour au cœur droit et à la circulation pulmonaire. A vrai dire, la congestion intense de l'aire splanchnique fait plutôt supposer une stase très considérable du sang dans les organes abdominaux et une anémie secondaire de la petite circulation. C'est à cette anémie qu'est probablement due la chute de pression dans l'artère pulmonaire observée dans certains cas et consécutive à celle qui existe dans l'aorte.

Il faut donc, pour qu'il puisse se produire dans l'artère pulmonaire une hausse, malgré la chute dans l'aorte, que d'autres facteurs viennent contrebalancer et dominer l'action du premier.

L'étude expérimentale du phénomène montre que le principal et souvent l'unique de ces facteurs presseurs est une excitation intense des vaso-moteurs pulmonaires.

L'injection intraveineuse de propeptone produit une forte excitation de divers centres nerveux : peu après le début de l'injection, on note habituellement une dyspnée excessive, des aboiements, des convulsions généralisées, quelquefois (très rarement chez les chiens morphinés) des vomissements. Plus tard, l'animal s'endort, sa respiration se ralentit et devient profonde, sa musculature est en résolution. Des expériences de M. Nolf, il résulte qu'il existe habituellement, en même temps que l'excitation du centre respiratoire et indépendamment de lui, une irritation vive du centre vaso-moteur général, irritation qui ne peut pas se traduire par une hausse de pres-

sion générale, puisque, à ce moment, la paroi d'un grand nombre de vaisseaux de la circulation générale est déjà paralysée, mais que l'on peut mettre en relief par divers artifices.

Cette excitation communiquée aux parois des vaisseaux pulmonaires, qui sont beaucoup moins sensibles à l'action de la propeptone que ceux de la circulation générale, est la cause principale de la hausse pulmonaire.

Il peut exister, en même temps que cette vaso-constriction pulmonaire, de l'accélération des systoles cardiaques, mais habituellement c'est plutôt un ralentissement que l'on note au moment de la hausse pulmonaire ; quelquefois le rythme n'est pas sensiblement altéré. Quant à la force des contractions du cœur, il semble qu'il y ait toujours affaiblissement, comme le montrent nettement les tracés myocardiographiques.

La hausse pulmonaire s'établit donc malgré un afflux de sang moindre, malgré une diminution du travail du cœur.

Elle s'accompagne, quand elle est intense, d'une chute de pression dans les veines pulmonaires et l'oreillette gauche, chute qui s'explique très bien par l'état de contraction des artérioles pulmonaires.

Il est probable que chez les chiens où l'injection de propeptone n'a pas son effet habituel sur la pression pulmonaire, la cause la plus fréquente de cette anomalie est le manque d'excitation du bulbe. On ne constate pas chez eux de dyspnée ou d'excitation musculaire.

La chute de pression secondaire dans l'artère pulmonaire semble devoir été rapportée à deux causes :

1° A l'excitation primitive du centre vaso-moteur général succède une parésie de ce dernier, qu'il est

impossible de séparer de celle du centre respiratoire et que l'on peut mettre en évidence par des expériences d'asphyxie.

2° La paroi des vaisseaux pulmonaires subit tardivement l'action paralysante directe de la propeptone, comme l'indique sa contractilité amoindrie au bout d'un temps plus ou moins long (quelques minutes) sous l'influence d'excitations directes portant sur la moelle cervicale, le sympathique dorsal supérieur, les rameaux cardio-pulmonaires ou d'excitation réflexe par l'intermédiaire du bout central des pneumogastriques coupés. La contractilité, un moment affaiblie, se rétablit assez rapidement, plus tôt, semble-t-il, que celle de la moyenne des vaisseaux de la circulation générale.

En résumé, les résultats principaux de l'étude de M. Nolf sont :

1° Que la paroi des vaisseaux pulmonaires est beaucoup moins sensible à l'action de la propeptone que celle des vaisseaux de la circulation générale;

2° Qu'il n'est pas possible d'expliquer la hausse, habituellement très considérable, de pression pulmonaire succédant à une injection intraveineuse de propeptone que par une vaso-constriction intense dépendant de l'excitation du centre vaso-moteur général.

Le travail de M. Nolf me paraît des plus intéressants; aussi je n'hésite pas à proposer à la Classe d'en ordonner l'impression dans les *Mémoires* in-8°. »

Cette proposition, à laquelle déclare se rallier M. J. Masius, second commissaire, est adoptée par la Classe.

COMMUNICATIONS ET LECTURES.

Sur les monochlorhydrines propyléniques; par Louis Henry, membre de l'Académie.

(Information préliminaire.)

La différence des rapports de volatilité que l'on constate entre les composés correspondants, *hydroxylés* et *chlorhydriques*, de l'éthylène et du propylène

		Différence.
$(HO)CH_2 - CH_2(OH)$	Éb. 196°	— 8°
$(HO)CH_2 - CH(OH) - CH_3$	— 188°	
$ClCH_2 - CH_2Cl$	Éb. 84°	+ 14°
$ClCH_2 - CHCl - CH_3$	— 98°	

m'a fait penser que les *monochlorhydrines propyléniques* isomères

$$\alpha\ (HO)CH_2 - CHCl - CH_3$$

$$\beta\ ClCH_2 - CH(OH) - CH_3$$

doivent avoir des points d'ébullition différents, et notamment que la *monochlorhydrine* α doit bouillir à une température supérieure à celle où bout la *monochlorhydrine* β.

L'expérience a confirmé cette induction. Dans les mêmes conditions, sous la pression de 760 millimètres, toute la colonne mercurielle dans la vapeur, ces deux composés ont les points d'ébullition suivants :

$\alpha\ H_3C - CHCl - CH_2(OH)$	Éb. 133°-134°
$\beta\ H_3C - CH(OH) - CH_2Cl$	— 126° 127°.

Une différence du même ordre, quoiqu'un peu plus faible, existe entre les deux *dichlorhydrines glycériques isomères*

$ClCH_2 - CHCl - CH_2(OH)$	Éb 182°
$ClCH_2 - CH(OH) - CH_2Cl$	— 176°-177°.

Voici par quelles réactions ces deux composés propyléniques ont été obtenus :

L'hydratation du chlorure d'allyle $H_2C = CH - CH_2Cl$ par l'acide sulfurique fournit la *monochlorhydrine* β $H_3C - CH(OH)CH_2Cl$, éb. 126°-127°. Chauffée avec de l'acétate potassique $K\ C_2H_3O_2$, fondu et sec, celle-ci se transforme en son *acétate* $H_3C - CH(OH) - CH_2(C_2H_3O_2)$, éb. 182°, lequel, soumis à l'action du *chlorure de thionyle* $OSCl_2$, devient à son tour la *chloro-acétine* $H_3C - CHCl - CH_2(C_2H_3O_2)$, éb. 158°-159° (*). Chauffée avec de l'alcool méthylique $H_3C - OH$, anhydre en excès, cette *chloro-acétine* fournit enfin la *monochlorhydrine* α $H_3C - CHC - CH_2(OH)$.

On devine que les propriétés chimiques de ces deux *chlorhydrines propyléniques*, en tant qu'*alcools* et en tant qu'*éthers chlorhydriques*, doivent différer considérablement. On s'occupe dans mon laboratoire d'établir expérimentalement ces différences d'une manière précise.

Alors que cette étude sera complète, je serai en mesure de revenir fructueusement sur la question ancienne, mais encore pleine d'actualité, de la nature de la *chlorhydrine propylénique* $C_3H_6 + (OH)Cl$, produit de l'addition de l'acide hypochloreux au propylène.

(*) La *chloro-acétine isomère* $H_3C - CH(C_2H_3O_2) - CH_2Cl$ bout à 149°-150°.

Observations au sujet de la volatilité dans les composés carbonés dans ses rapports avec les poids et les formules moléculaires; par Louis Henry, membre de l'Académie.

Dans le langage de la *chimie moderne,* le mot « molécule » a un sens très précis. Représentant les quantités minima des corps pouvant exister à l'état de liberté, les « molécules » constituent les véritables « individus chimiques ». Les masses matérielles qui s'offrent à l'examen du naturaliste sont des agrégats de molécules.

Dans les sciences naturelles, la notion de l'*individu* est une notion d'ordre capital; elle a cette importance dans la chimie comme partout ailleurs. De là s'expliquent les efforts continus des chimistes pour arriver à la détermination des *molécules*. La chimie générale n'est pour une grande part que la résolution de ce problème, toujours à l'ordre du jour.

Les *entités chimiques* trouvent leur expression dans des symboles graphiques, ou *formules*, ingénieusement imaginés par Berzélius. Les *formules moléculaires* doivent évidemment représenter les molécules dans ce qu'elles ont de fondamental, c'est-à-dire leur composition. Dans la doctrine atomique, dont on ne peut se passer ni sortir quand on fait de la chimie expérimentale, on comprend par là bien des choses : d'abord la nature des *éléments constitutifs* de la molécule, ensuite les quantités

réelles de ceux-ci, exprimées par le nombre des atomes de chacun d'eux, enfin les rapports de liaison ou de combinaison de ces atomes entre eux et, au cours des idées actuelles, leur topographie. C'est là la signification multiple d'une formule moléculaire parfaite, complète. Il n'est pas besoin de dire que ce but n'est que rarement atteint ou plutôt ne l'est jamais dans les conditions présentes. Quoi qu'il en soit, une *formule moléculaire* doit exprimer avant tout ces deux propriétés *essentielles* à la matière qui la constitue, le *poids* et la *grandeur*. Dois-je dire que quand on parle de *poids* et de *grandeur moléculaires*, il n'est question à aucun degré de *poids* et de *grandeur absolus*? A vouloir les chercher, on s'épuiserait en efforts stériles. Il ne s'agit que de *poids* et de *grandeur relatifs*. Alors que les *quantités relatives* sont *comparables*, c'est-à-dire déterminées en relation avec une même unité, elles peuvent remplacer dans l'expression des molécules les poids et les grandeurs réels ou absolus.

Tout se tient dans la manière d'être des corps offerts à l'examen de l'observateur et de l'expérimentateur. A ce titre, les propriétés des corps sont étroitement solidaires les unes des autres. Parmi celles-ci, il n'en est pas qui soit en rapport plus intime avec l'état moléculaire que la *volatilité* et, par extension, l'état physique qu'affectent les corps.

La *volatilité* des corps composés est avant tout en rapport avec leur *état thermique;* toutefois, à l'envisager par rapport aux éléments, dans leur état natu-

rel, cette relation est moins simple au fond qu'elle ne paraît l'être. Les mêmes difficultés à l'établir ne paraissent pas exister en ce qui concerne deux autres points de vue sous lesquels on peut envisager les molécules, à savoir d'abord leur *poids* et leur *grandeur* et ensuite leur *structure intime*.

Il y a longtemps que le problème de la *volatilité* dans les composés carbonés, envisagé sous ce double rapport, fait l'objet de mes méditations et de mes études expérimentales. J'y reviens encore aujourd'hui :

1° Pour montrer par l'examen de certains groupes de corps que l'on peut regarder, au point de vue de la volatilité, comme exceptionnels, du moins en apparence, l'usage que l'on peut faire de cette propriété pour s'orienter dans l'attribution aux corps de poids moléculaires déterminés et l'établissement des formules qui les expriment ;

2° Pour constater l'insuffisance, à divers points de vue, du système de formules moléculaires actuellement et exclusivement en usage en chimie ;

3° Pour déterminer la signification véritable, au point de vue chimique, du phénomène de la *gazéification* en général et de l'*ébullition* en particulier, question qui, en dernière analyse, est celle de l'établissement des rapports chimiques entre les divers états physiques sous lesquels se présente la matière, et par là même la multitude des corps divers qui en sont l'expression concrète.

PREMIÈRE PARTIE.

Exposé de divers faits exceptionnels en apparence.

Je commencerai par rappeler quelques principes généraux concernant les relations de volatilité que l'on constate entre des composés correspondants.

a) La diminution de volatilité déterminée dans un composé, par suite de la substitution d'un élément ou radical X à un certain nombre d'atomes d'hydrogène fixés sur le carbone, est, toutes choses égales d'ailleurs, d'autant plus considérable que le poids moléculaire du composé primitif est moins considérable lui-même, et que par conséquent l'augmentation du poids moléculaire de celui-ci l'est davantage.

b) L'accumulation des radicaux négatifs ou substituants en un point des molécules carbonées constitue pour celles-ci une cause puissante de volatilité.

L'intensité de cette influence volatilisante peut être assez puissante pour renverser les relations normales de volatilité que l'on constate entre un composé hydrocarboné et ses dérivés de substitution.

Ces relations normales s'expriment comme suit : L'hydrogène étant l'élément le moins lourd et le plus volatil, les hydrocarbures sont les composés carbonés les plus volatils; *tout dérivé de substitution est normalement moins volatil que son hydrocarbure intact.*

c) La transformation d'un système $X < \begin{matrix} CH_n \\ CH_{n'} \end{matrix}$ ramifié en système cyclique $X < \begin{matrix} CH_{n-1} \\ CH_{n'-1} \end{matrix}$ par élimination de HH

dans les groupements hydrocarbonés, s'accompagne d'une élévation dans le point d'ébullition ; celle-ci est d'autant moins considérable que le poids moléculaire du système primitif est plus considérable lui-même.

Quelques exemples sont nécessaires à l'appui de cette proposition.

$$O < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \quad \text{Éb. } -23^\circ. \qquad O < \begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} \quad \text{Éb. } +12^\circ.$$

Différence : + 35°.

$$H_2C < \begin{matrix} O.CH_3 \\ O.CH_3 \end{matrix} \quad \text{Éb. } +42^\circ. \qquad H_2C < \begin{matrix} O.CH_2 \\ | \\ O.CH_2 \end{matrix} \quad \text{Éb. } 78^\circ.$$

Différence : 36°.

$$\begin{matrix} H_2C - O - CH_3 \\ | \\ H_2C - O - CH_3 \end{matrix} \quad \text{Éb. } 83^\circ. \qquad \begin{matrix} H_2C - O - CH_2 \\ | \qquad\quad | \\ H_2C - O - CH_2 \end{matrix} \quad \text{Éb. } 102\text{-}103^\circ.$$

Différence : 20°.

$$HN < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \quad \text{Éb. } +7^\circ,2. \qquad HN < \begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} \quad \text{Éb. } 55^\circ.$$

Différence : + 48°.

$$HN < \begin{matrix} CH_2 - CH_3 \\ CH_2 - CH_3 \end{matrix} \quad \text{Éb. } 56^\circ. \qquad HN < \begin{matrix} CH_2 - CH_2 \\ | \\ CH_2 - CH_2 \end{matrix} \quad \text{Éb. } 87^\circ.$$

Différence : 31°.

1° ANHYDRIDES D'ACIDES.

A. — Anhydrides des acides gras

$$C_nH_{2n+1}\text{-}CO\text{-}O\text{-}CO\text{-}C_nH_{2n+1}.$$

Le caractère exceptionnel en apparence des anhydrides des acides gras se manifeste alors qu'on les compare aux éthers simples et aux oxy-éthers correspondants.

Je choisirai comme exemple le plus simple d'entre eux, l'*anhydride acétique* $(CH_3\text{-}CO)_2O$

P. m.			
74	$H_3C-CH_2-O-CH_2-CH_3$	Éb 35°	
88	$H_3C-CO-O-CH_2-CH_3$	Éb. 77°	> 42°
102	$H_3C-CO-O-CO-CH_3$	Éb 137°	> + 60°.

Les densités de vapeur correspondent à ces poids moléculaires respectifs.

On voit que la seconde substitution de O à H_2 détermine une élévation dans le point d'ébullition plus considérable que la première. La différence devient plus sensible encore si l'on tient compte de l'élévation dans le poids moléculaire de l'oxyde d'éthyle qui en est la conséquence dans les deux cas.

Première substitution.

	P. m.		Éb. absolu.	
$(C_2H_5)_2O$	74	14	308°	42°
$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\right\} O$	88		350°	
Augmentation °/₀. . .	18.91		13.65	

Deuxième substitution.

C_2H_3 $C_2H_3O > O$	88	14	350°	60°
$(C_2H_3O)_2$	102		410°	
Augmentation °/₀. . .	15.90		17.14	

Selon la proportion de la première substitution, ce serait 11.46.

Si l'on remarque que l'*anhydride acétique* renferme, selon sa formule représentative, le système fortement oxygéné OC-O-CO, on s'étonnera davantage encore de l'élévation du point d'ébullition de ce composé.

Avant d'aller plus loin, je constaterai que le même fait se remarque, entre les composés correspondants, aux divers étages successifs de la série de carburation. Les différences vont toutefois en s'atténuant à mesure que les poids moléculaires augmentent et que l'on s'élève vers des composés plus riches en carbone.

ÉTAGE C_2. — *Dérivés propioniques.*

P. m.			
104	$H_3C-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-CH_3$	Éb. 90°	
118	$H_3C-CH_2-CO-O-CH_2-CH_2-CH_3$	— 122°	32°
132	$H_3C-CH_2-CO-O-CO-CH_2-CH_3$	— 168°	46°

ÉTAGE C_4. — *Dérivés butyriques.*

P. m.			
132	$H_3C-(CH_2)_2-CH_2-O-CH_2-(CH_2)_2-CH_3$	Éb. 140°	
146	$H_3C-(CH_2)_2-CO-O-CH_2-(CH_2)_2-CH_3$	— 164°	24°
160	$H_3C-CH_2-CO-O-CO-(CH_2)_2-CH_3$	— 199°	35° (*).

(*) L'*anhydride butyrique* normal a été fait par Gerhardt, par deux voies différentes, au cours de ses recherches classiques sur les chlorures et les anhydrides acides (1). Gerhardt fixe son point d'ébullition à 190° environ.

(1) *Annales de chimie et de physique*, t. XXXVII (3), p. 285 (année 1853

ÉTAGE C_4. — *Dérivés isobutyriques.*

P. m.			
132	$(CH_3)_2 - CH - CH_2 - O - CH_2 - CH - (CH_3)_2$	Éb. 122°	> 24°
146	$(CH_3)_2 - CH - CO - O - CH_2 - CH - (CH_3)_2$	— 146°	> 35°.
160	$(CH_3)_2 - CH - CO - O - CO - CH - (CH_3)_2$	— 181°	

Plus tard, ce même corps a été refait d'une autre façon par Linneman (1), qui le décrit comme bouillant à 191°-193° sous la pression ordinaire.

Ce point d'ébullition jetait quelque trouble dans les relations que je viens d'indiquer. L'analogie m'autorisait à croire qu'il était notablement trop bas. Entre les dérivés en C_4. *normaux* $CH_3 - (CH_2)_2 - CH_2X$ et *iso* $(CH_3)_2CH - CH_2X$, il y a une différence constante d'*environ 9°* dans les points d'ébullition :

	Dérivés *normaux*.	Dérivés *iso*.
	—	—
Alcool	117°	Éb. 108°
Chlorure.	77°	68°
Acétate	125°	116°
Acide.	163°	164°
Chlorure acide	101°	92°

Elle est le double, environ 18°. entre les composés qui renferment deux fois les systèmes $CH_3 - CH_2 - CH_2 - C -$ et $(CH_3)_2CH - C -$:

	Dérivés *normaux*.	Dérivés *iso*.
	—	—
Éther simple	140°	Éb. 122°
Éther d'acide	166°	147° (2)
Dibutylamine	160°	140°

Une différence du même ordre devait évidemment exister aussi entre les points d'ébullition des *anhydrides butyrique normal* et *isobutyrique*. Celui-ci bouillant à 181°, son isomère normal devait

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CLXI, p. 179 (année 1872).
(2) Butyrate d'isobutyle. Éb. 157°.

ÉTAGE C_5. — *Dérivés isovalériques.*

P. m.			
160	$(CH_3)_2-CH-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-CH-(CH_3)_2$	Éb. 172°	> 18°
174	$(CH_3)_2-CH-CH_2-CO-O-CH_2-CH_2-CH-(CH_3)_2$	— 190°	> 25°.
188	$(CH_3)_2-CH-CH_2-CO-O-CO-CH_2-CH-(CH_3)_2$	— 215°	

L'absence de données précises concernant les points d'ébullition ou même de toute indication ne permet pas de s'élever plus haut dans l'échelle de carburation.

On constate le même fait dans le groupe *aromatique*, en ce qui concerne les dérivés *benzoïques*.

P. m.			
198	$H_5C_6-CH_2-O-CH_2-C_6H_5$	Éb. 295°-298°	> 25°
212	$H_5C_6-CO-O-CH_2-C_6H_5$	— 323°-326°	> 36°.
226	$H_5C_6-CO-O-CO-C_6H_5$	— 360°	

B. — ANHYDRIDES DES ACIDES-ALCOOLS ALIPHATIQUES.

J'ai ici exclusivement en vue les *acides gras hydroxylés* $(HO)C_nH_{2n}-CO(OH)$.

Je m'occuperai d'abord de ceux qui correspondent aux acides-alcools où l'*hydroxyle* alcool occupe la position γ, c'est-à-dire les *lactones proprement dites*.

---

bouillir vers 198°-200°. Cette prévision a été confirmée par l'expérience. On a soumis à la distillation, dans un petit ballon, 30 grammes d'*anhydride butyrique normal*. La pression atmosphérique était de 765 millimètres.

Le thermomètre employé venait de la maison Müller, à Bonn; il commençait à bouillir à + 80°; toute la colonne mercurielle était dans la vapeur. La plus grande partie du produit a passé fixe à 198°-199°; à la fin, la colonne mercurielle s'est élevée à 201°-202°.

Je saisis cette occasion pour constater avec regret combien nombreux sont les corps dont les points d'ébullition sont indiqués d'une manière inexacte ou peu précise. C'est fort fâcheux au point de vue des études à faire sur la *volatilité*.

1° *Lactones* $\underbrace{-C-C-C-CO}_{O}$.

Je choisirai comme type de cette classe de corps la plus simple d'entre elles, la *lactone butyrique* normale $\underbrace{H_2C-CH_2-CH_2-CO}_{O}$. Éb. 206°.

La densité de la vapeur de ce corps correspond au poids moléculaire qu'indique cette formule (*).

Au premier abord et avant toute considération d'analogie, on est frappé de l'élévation du point d'ébullition d'un corps de composition aussi simple et d'un poids moléculaire relativement aussi faible que $C_4H_6O_2$ ou 86.

Le fait apparaît d'une manière plus évidente encore, alors que l'on compare ce dérivé *unitaire* au composé *binaire* correspondant, l'acétate d'éthyle.

$$\left.\begin{matrix} H_3C-CO \\ H_3C-CH_2 \end{matrix}\right\rangle O \quad \text{Éb. } 77^\circ. \qquad \left.\begin{matrix} H_2C-CO \\ | \\ H_2C-CH_2 \end{matrix}\right\rangle O \quad \text{Éb. } 206^\circ.$$

Différence : 129°.

Cette élévation de 130° environ, correspondant à

(*) Voici les données de cette détermination, selon la méthode de Hofmann :

Substance.	0gr,0834
Pression barométrique	749 mm
Mercure soulevé	502 mm
Tension de la vapeur	247 mm
Volume de la vapeur	115cc,5
Température.	185°

D'où densité de vapeur, 2.87 ; calculée pour la formule monobutyrique en C_4, 2.97.

l'élimination de H_2 du système biméthylé $H_3C\ CH_3$ pour le transformer en système *éthylénique* $H_2C\text{-}CH_2$, est en dehors de ce que l'on constate normalement dans des circonstances analogues.

Si l'on admet que l'*oxyde de tétraméthylène*

$$\underbrace{H_2C-(CH_2)_2-CH_2}_{O}$$

bout à 67° (*), il arrive que sa transformation en *lactone*

(*) Parmi les produits divers de l'action de l'acide nitreux sur la *diamine tétraméthylénique* $(NH_2)CH_2 - (CH_2)_2 - CH(NH_2)$, produit de l'hydrogénation du *cyanure d'éthylène* $CN - CH_2 - CH_2 - CN$, se trouve un liquide insoluble dans l'eau, que l'on a décrit sous le nom d'*oxyde de tétraméthylène* $\begin{matrix} H_2C - CH_2 \\ H_2C - CH_2 \end{matrix} > O$. Selon M. Dekkers, qui l'a signalé le premier, il bout à 67° (1); selon M. N. Demjanoff, au contraire, il bouillirait à 57° (2). Je préfère le premier de ces chiffres, l'oxyde de triméthylène bouillant, dit-on, à 50°.

Les relations de volatilité établies par le point d'ébullition 67°, attribué à l'oxyde de tétraméthylène, sont conformes à ce qui se passe à l'étage C_2 pour l'oxyde d'éthylène.

$$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} > O \quad \text{Éb. } -23^\circ \qquad \begin{matrix} H_2C \\ H_2C \end{matrix} > O \quad \text{Éb. } +12^\circ$$

Différence : 35°

$$\begin{matrix} H_3C - CH_2 \\ H_3C - CH_2 \end{matrix} > O \quad \text{Éb. } 35^\circ \qquad \begin{matrix} H_2C - CH_2 \\ H_2C - CH_2 \end{matrix} > O \quad \text{Éb. } 67^\circ$$

Différence : 32°.

On a signalé, dans ces derniers temps, l'*oxyde de pentaméthylène* $H_2C < \begin{matrix} CH_2 - CH_2 \\ CH_2 - CH_2 \end{matrix} > O$ bouillant à 81°-82° (3), ce qui concorde bien avec le point d'ébullition de l'homologue inférieur en C_4.

(1) *Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas*, t. IX (1890), p. 102.
(2) *Bulletin de la Société chimique de Berlin* (extraits), t. XXV (1892), p. 912.
(3) Dr A. Hochstetter, *Séance de l'Académie des sciences de Vienne*, 10 juillet 1902; dans les *Chemiker Zeitung*, t. II (1902), p. 706.

par le changement d'un groupement CH_2 en CO s'accompagne d'une élévation dans le point d'ébullition, que l'analogie autorise à regarder comme réellement extraordinaire.

$$\begin{array}{l} H_2C-CH_2 \\ | \\ H_2C-CH_2 \end{array} > O \quad \text{Éb. } 67^\circ. \qquad \begin{array}{l} H_2C-CO \\ | \\ H_2C-CH_2 \end{array} > O \quad \text{Éb. } 206^\circ.$$

Différence : + 139°.

$$\begin{array}{l} H_3C-CH_2 \\ H_3C-CH_2 \end{array} > O \quad \text{Éb. } 35^\circ. \qquad \begin{array}{l} H_3C-CO \\ H_3C-CH_2 \end{array} > O \quad \text{Éb } 77^\circ.$$

Différence : + 42°.

2° *Anhydrides des acides-alcools* α $(HO)\underset{|}{C}-CO(OH)$ *ou lactides.*

Je choisirai comme type la *lactide* proprement dite ou *anhydride lactique* $CH_3-\underset{\underset{O}{\smile}}{CH-CO}$, composé que j'ai examiné il y a presque trente ans (*). Au point de vue de la question dont je m'occupe en ce moment, l'histoire de ce corps est d'un intérêt tout spécial.

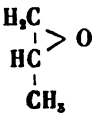
Découverte en 1833 par Gay-Lussac et Pelouze, elle fut regardée, à la suite des études de divers chimistes et particulièrement de celles de Wislicenus (**), comme l'*éther interne* de l'acide lactique

$$\begin{array}{l} OC-OH \\ | \\ CH-OH \\ | \\ CH_3 \end{array} \quad \text{d'où} \quad \begin{array}{l} OC \\ | \\ HC \\ | \\ CH_3 \end{array} > O \quad \text{Lactide.}$$

(*) *Sur la lactide et la distillation sèche de l'acide lactique* (BULL. DE L'ACAD. ROY. DE BELGIQUE, t. XXXVII (2), année 1874, page 409).

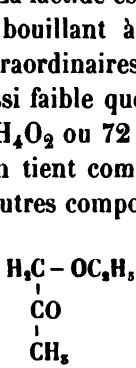
(**) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CXXXIII, p. 257 (année 1865).

La lactide devint ainsi le dérivé *mono-oxygéné* de l'*oxyde de propylène*

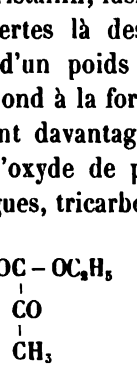


lequel est un liquide bouillant à 35°. Elle figura, représentée par cette formule en C_3, dans les traités de chimie jusqu'en 1874.

La lactide est un corps solide cristallin, fusible à 124°,5 et bouillant à 255°. Ce sont certes là des propriétés extraordinaires pour un corps d'un poids moléculaire aussi faible que celui qui correspond à la formule en C_3, $C_3H_4O_2$ ou 72; elles le paraissent davantage encore, si l'on tient compte de celles de l'oxyde de propylène et d'autres composés éthérés analogues, tricarbonés.

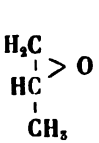


Éb. 128°.

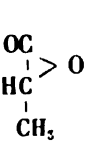


Éb. 155°.

Différence : 27°.



Éb. 35°.



Éb. 255°.

Différence : 220°.

Le fait m'ayant frappé autrefois, je pris la densité de vapeur de la *lactide* dans l'appareil de Hofmann, à la température de 185°, dans la vapeur de l'aniline, et je

constatai que, même à l'état de vapeur (*), la molécule de ce composé constitue un dérivé *bilactique*. Depuis lors, ce composé figure dans les traités consacrés à la chimie descriptive avec la formule doublée.

$$\begin{array}{l} H_3C - CH - CO \\ \quad O < \qquad > O \\ \qquad\quad CO - CH - CH_3, \end{array}$$

qui, contrairement à celle que l'on attribue à la *lactone butyrique*, en fait un *double éther interne* lactique.

Le plus simple des acides-alcools *polycarbonés* est l'acide *glycolique* $(HO)CH_2 - CO(HO)$. Ses anhydrides internes sont, sous certains rapports, plus intéressants encore à examiner que ceux de l'*acide lactique* ordinaire,

---

(*) Voici comment s'exprime à ce sujet Fittig [1] :

« Bekanntlich hat Henry schon aus der Dampdichte des Lactids den Schluss gezogen, dass demselben die *verdoppelte* molecular formel zukomme, und wenn diese Versuche auch keine unbedingte Beweiskraft hatten, weil die Bestimmung bei 185°, also weit unter den Siedepunkt des Lactids ausgeführt wurden, etc. »

Cette observation de l'éminent chimiste de Strasbourg n'est pas fondée. Dans les conditions où je l'ai déterminée, la vapeur de la *lactide* était à une température notablement supérieure au point d'ébullition de ce corps dans les conditions ordinaires. Dans l'appareil de Hofmann, en effet, les vapeurs se développent dans le *vide barométrique*.

Plus tard, MM. Anschütz et Schroeter [2] ont déterminé le poids moléculaire de la *lactide*, selon la méthode de Raoult, dans le phénol ordinaire. Ils ont trouvé 157 et 154, alors que la formule *bilactique* correspond à 144. MM. Anschütz et Schroeter indiquent par erreur 154, au lieu de ce dernier chiffre.

[1] *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CC, p. 161 (année 1879).
[2] *Idem.*, t. CCLXXIII, p. 99 (année 1893).

son dérivé de méthylisation. Je m'en occuperai dans un article spécial consacré aux composés oxygénés divers, que l'on peut grouper autour de l'oxyde *bi-éthylénique*

$$O < \begin{matrix} CH_2 - CH_2 \\ CH_2 - CH_2 \end{matrix} > O.$$

C. — Anhydrides des acides bibasiques,

$$C_nH_{2n}\text{-}(CO(OH))_2.$$

Je choisirai comme type l'*anhydride succinique* normal

$$\begin{matrix} H_2C - CO \\ | \\ H_2C - CO \end{matrix} > O \qquad \text{Éb. } 261^\circ. \qquad \text{Fus. } 119^\circ,6.$$

Le poids moléculaire de ce corps, selon sa formule habituelle, étant 100, on s'étonne de lui voir un point d'ébullition et un point de fusion aussi élevés.

L'anhydride succinique est le produit d'oxydation de la lactone butyrique ; il y a entre ces deux composés les mêmes relations qu'entre l'acétate d'éthyle et l'anhydride acétique, et même des relations de volatilité correspondantes

$$\left.\begin{matrix} \begin{matrix} H_2C - CO \\ | \\ H_2C - CH_2 \end{matrix} > O \quad \text{Éb. } 206^\circ \\ \begin{matrix} H_2C - CO \\ | \\ H_2C - CO \end{matrix} > O \quad \text{Éb. } 261^\circ \end{matrix}\right\} + 56^\circ \qquad \left.\begin{matrix} \begin{matrix} H_2C - CO \\ H_3C - CH_2 \end{matrix} > O \quad \text{Éb. } 77^\circ \\ \begin{matrix} H_3C - CO \\ H_3C - CO \end{matrix} > O \quad \text{Éb. } 137^\circ \end{matrix}\right\} + 60^\circ$$

A ce double titre, on est autorisé à regarder l'anhydride succinique comme devant avoir un poids moléculaire multiple de celui qui correspond à la formule qui en fait un dérivé *monotétracarboné*.

J'en dirai autant et pour les mêmes raisons des deux anhydrides en C_5

Anhydride pyrotartrique.	$\begin{matrix} H_3C-CH-CO \\ \vert \\ CH_2-CO \end{matrix} > O$	Éb. 247°.	Fus. 32°.
Anhydride glutarique	$H_2C < \begin{matrix} CH_2-CO \\ CH_2-CO \end{matrix} > O$	Éb. 286°.	Fus. 56°.

2° ÉTHERS ÉTHYLÉNIQUES.

A. — Carbonate d'éthylène $O.C < \begin{matrix} OCH_2 \\ \vert \\ OCH_2 \end{matrix}$.

C'est le plus simple des composés de cette nature et, sous certains rapports, le plus intéressant au point de vue qui m'occupe.

Le *carbonate d'éthylène* est un corps solide, cristallisable, fusible à 39° et bouillant sous la pression de 759 millimètres à 238° (*).

Sa formule *monocarbonique* lui assigne pour poids moléculaire 88. On a trouvé, par la méthode de Raoult, dans le phénol, 90 et 93, et à 300°, par la méthode de V. Meyer, 76.

Diverses comparaisons analogiques font apercevoir d'une manière évidente tout ce que présente d'extraordinaire ce composé, au point de vue de la volatilité.

(*) *a*) Nemerowsky, *Journal für praktische Chemie*, t. XXVIII (2), p. 439 (année 1883);

b) D. Vorländer, *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CCLXXX, p. 167 (année 1894).

a) *Volatilité comparée* des dérivés *méthyléniques* et *carboniques*, d'ordre méthylique et d'ordre éthylénique,

$$H_2C < \begin{matrix} OCH_3 \\ OCH_3 \end{matrix} \quad \text{Éb. } 42^\circ. \qquad OC < \begin{matrix} OCH_3 \\ OCH_3 \end{matrix} \quad \text{Éb. } 90^\circ.$$

Différence : + 48°.

$$H_2C < \begin{matrix} OCH_2 \\ | \\ OCH_2 \end{matrix} \quad \text{Éb. } 78^\circ. \qquad OC < \begin{matrix} OCH_2 \\ | \\ OCH_2 \end{matrix} \quad \text{Éb. } 238^\circ.$$

Différence : 160°.

b) Transformation du système $\begin{matrix} O.CH_3 \\ O.CH_3 \end{matrix}$ *bioxyméthylique* en $\begin{matrix} O.CH_2 \\ | \\ O.CH_2 \end{matrix}$ *bioxyéthylénique* dans les dérivés méthyléniques et carboniques.

$$H_2C < \begin{matrix} OCH_3 \\ OCH_3 \end{matrix} \quad \text{Éb. } 42^\circ. \qquad H_2C < \begin{matrix} OCH_2 \\ | \\ OCH_2 \end{matrix} \quad \text{Éb. } 78^\circ.$$

Différence : + 36°.

$$OC < \begin{matrix} OCH_3 \\ OCH_3 \end{matrix} \quad \text{Éb. } 90^\circ. \qquad OC < \begin{matrix} O.CH_2 \\ | \\ O.CH_2 \end{matrix} \quad \text{Éb. } 238^\circ.$$

Différence : 148°.

Les correspondances respectives 48° et 160°, 36° et 148°, concordantes entre elles, montrent parfaitement l'élévation, relativement et apparemment anormale, du point d'ébullition 238° du *carbonate d'éthylène*.

Je m'occuperai plus loin du *glycolate*, en même temps

que de l'*oxalate d'éthylène*, à l'occasion des dérivés oxygénés que l'on peut grouper autour de l'*oxyde biéthylénique* $(H_4C_2)O_2$.

B. — Succinate d'éthylène

$$\begin{array}{l} H_2C - CO - O - CH_2 \\ | \qquad\qquad\qquad | \\ H_2C - CO - O - CH_2. \end{array}$$

Ce corps est renseigné par son auteur (*) comme fondant à 88°-90°, et indistillable, même dans le vide.

Si l'on se rappelle les propriétés du *succinate de méthyle*

$$\begin{array}{l} H_2C - CO - O - CH_3 \\ | \\ H_2C - CO - O - CH_3 \end{array} \qquad \text{Fus. } 18^\circ. \qquad \text{Éb } 195^\circ,2$$

on ne peut pas admettre que le *succinate d'éthylène* constitue *moléculairement* un produit monosuccinique; aussi son poids moléculaire déterminé par la méthode cryoscopique se rapproche-t-il beaucoup de 288, chiffre correspondant au double de la formule ci-dessus (**).

Ce corps a été obtenu dans diverses réactions. Parmi celles-ci, il en est une bien propre, à mon sens, à nous renseigner sur sa grandeur moléculaire : c'est la réaction du *succinate d'éthyle bichloré biprimaire* (***) sur le *succinate d'argent*

$$\begin{array}{l} H_2C - CO - O - CH_2Cl \\ | \\ H_2C - CO - O - CH_2Cl \end{array} + \begin{array}{l} Ag.O.CO - CH_2 \\ | \\ Ag.O.CO - CH_2, \end{array}$$

(*) D. Vorländer, *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CCLXXX, p. 177 (année 1894).

(**) Moyenne de *quatre* déterminations dans l'acide acétique glacial, 269; moyenne de *deux* déterminations dans le phénol, 271.

(***) Produit de l'action du *chlorure de succinyle* sur le *glycol monochlorhydrique* $(HO)CH_2 - CH_2Cl$ ou le glycol lui-même.

d'où

$$\begin{matrix} AgCl \\ AgCl \end{matrix} + \begin{matrix} H_2C - CO - O - CH_2 - CH_2 - O - CO - CH_2 \\ | \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad | \\ H_2C - CO - O - CH_2 - CH_2 - O - CO - CH_2. \end{matrix}$$

Il en résulte que le succinate d'éthylène doit être un produit *bisuccinique*, au moins.

Le *fumarate d'éthylène* $\begin{matrix} HC - CO - O - CH_2 \\ \| \qquad\qquad\qquad\qquad | \\ HC - CO - O - CH_2 \end{matrix}$ fait, comme le précédent, par M. Vorländer, et dans les mêmes conditions (*), est décrit comme un solide cristallisable, fusible à 109°-110°, non distillable.

De même que le *succinate d'éthylène*, il a été obtenu aussi par la réaction du *fumarate d'éthyle bichloré biprimaire* fus. 71° (**) sur le *fumarate d'argent*

$$\begin{matrix} HC - CO - O - CH_2 - CH_2Cl \\ \| \\ HC - CO - O - CH_2 - CH_2Cl \end{matrix} + \begin{matrix} AgO - CO - CH \\ \| \\ AgO - CO - CH, \end{matrix}$$

d'où

$$\begin{matrix} AgCl \\ AgCl \end{matrix} + \begin{matrix} HC - CO - O - CH_2 - CH_2 - O - CO - CH \\ \| \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \| \\ HC - CO - O - CH_2 - CH_2 - O - CO - CH. \end{matrix}$$

On peut donc lui assigner la même condensation *moléculaire* qu'au composé succinique. La différence de 20° dans le point de fusion de ces deux corps est l'effet de

---

(*) Mémoire cité, pp. 188 et suiv.

(**) Produit de la réaction du *chlorure de fumaryle* sur le fumarate d'argent, p. 200.

l'élimination de H_2, transformant le système saturé $\begin{matrix} H_2C- & HC- \\ H_2C- & HC- \end{matrix}$ en $\begin{matrix} H_2C- & HC- \\ H_2C- & HC- \end{matrix}$ non saturé. A ce titre, ce chiffre mérite d'être noté.

Le poids moléculaire du *fumarate d'éthylène* a été déterminé par la méthode cryoscopique, dans le phénol. On a trouvé 731, 352 et 530, alors que la formule *monofumarique* correspond à 142. Il n'y a à inférer de ces chiffres qu'une seule chose, c'est que ce corps est *moléculairement* condensé (*).

(*) Si l'on tient compte de la différence qui existe entre les propriétés du *succinate de méthyle* et *d'éthylène*, d'une part, et du *fumarate de méthyle* et *d'éthylène*, d'autre part,

Dérivés succiniques.

$H_2C-CO-OCH_3$	Fus. 18°,5	$H_2C-CO-O-CH_2$	Fus. 88°-89°
$H_2C-CO-OCH_3$	Éb. 195°,3	$H_2C-CO-O-CH_2$	Indistillable

Dérivés fumariques.

$HC-CO-O-CH_3$	Fus. 102° (1)	$HC-CO-O-CH_2$	Fus. 109°-110°
$HC-CO-O-CH_3$	Éb. 192°	$HC-CO-O-CH_2$	Indistillable.

on doit admettre des relations toutes différentes de condensation moléculaire entre les deux ordres de composés respectifs. Le *fumarate de méthyle* est un corps déjà condensé, comme le *fumarate d'éthylène*. La différence de 7° à 8° dans les points de fusion représente l'effet de la transformation du système $\begin{matrix} O-CH_3 \\ O-CH_3 \end{matrix}$ en $\begin{matrix} O-CH_2 \\ O-CH_2 \end{matrix}$.

(1) ANSCHÜTZ, *Berichte, etc., de Berlin*, t. XII, p. 2282 (année 1879).

C. — Dérivés du bioxyde biéthylénique

$$(H_4C_2)_2O_2.$$

Au *bioxyde biéthylénique*

$$\begin{array}{l} H_2C-O-CH_2 \\ \quad\;\; | \qquad\;\; | \\ H_2C-O-CH_2 \end{array} \quad \text{ou} \quad O < \begin{array}{l} CH_2-CH_2 \\ CH_2-CH_2 \end{array} > O \quad \text{Éb. } 102^\circ. \quad \text{Fus. } 9^\circ$$

MM. Bisschoff et Walden (*) ont rattaché une série de dérivés d'oxydation intéressants à examiner. Les voici :

Glycolate d'éthylène.	$\begin{array}{l} OC-O-CH_2 \\ \quad\;\; | \qquad\;\; | \\ H_2C-O-CH_2 \end{array}$	Fus. 51°.	Éb. 214°.
Oxalate d'éthylène.	$\begin{array}{l} OC-O-CH_2 \\ \quad\;\; | \qquad\;\; | \\ OC-O-CH_2 \end{array}$	Fus. 143°.	Éb. 197° p. 13 m.
Glycolide.	$\begin{array}{l} CO-O-CH_2 \\ \quad\;\; | \qquad\;\; | \\ CH_2-O-CO \end{array}$	Fus. 87°.	Éb. 169° p. 12 m.
Anhydride diglycolique.	$\begin{array}{l} CO-O-CO \\ \quad\;\; | \qquad\;\; | \\ CH_2-O-CH_2 \end{array}$	Fus. 97°.	Éb. 120° p. 12 m.

(*) *Bulletin de la Société chimique de Berlin*, t. XXVII, pp. 2939 et suiv. (année 1894).

1° *Éthers éthyléniques.*

a) *Glycolate d'éthylène.* Ce corps se produit dans des conditions dignes d'attention. L'action du *monochloroacétate d'éthyle* sur le *glycol éthylénique monosodé* fournit, comme produit immédiat, le composé glycolique

$$\begin{array}{l} OC - O - CH_2 - CH_3 \\ | \\ H_2C - O - CH_2 - CH_2(OH), \end{array}$$

lequel sous l'action de la chaleur perd de l'alcool et se transforme en *glycolate éthylénique*

$$\begin{array}{l} OC - O - CH_2 \\ | \qquad\quad | \\ H_2C - O - CH_2. \end{array}$$

J'en ai déjà parlé précédemment (*). C'est au fond la réaction d'un alcool libre sur le glycolate éthylique.

Selon MM. Bisschoff et Walden, qui l'ont mis au jour, ce produit doit être *monomoléculaire* à cause de son point d'ébullition peu élevé, 214° sous la pression de 750 millimètres (**).

Je ne puis pas partager cette opinion. Des comparaisons analogiques démontrent, au contraire, que le *glycolate*

(*) Voir *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique* (Classe des sciences), année 1902, p. 482.

(**) Mémoire cité p. 2945. « ... glycolsäure aethylenester $O < \begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix} - \begin{matrix} CH_2 \\ CO \end{matrix} > O$, welchem nach seinem niedrigen Siedepunkte 214° bei 750 mm. die *einfache Moleculargrösse* zukommen dürfte. »

d'éthylène de MM. Bisschoff et Walden a un point d'ébullition relativement élevé.

1° $\begin{array}{l} H_2C-O-CH_3 \\ | \\ H_2C-O-CH_3 \end{array}$ Éb. 83°. $\begin{array}{l} OC-OCH_3 \\ | \\ H_2C-OCH_3 \end{array}$ Éb. 127°.

Différence : 44°.

$\begin{array}{l} H_2C-O-CH_2 \\ | \quad\quad\ \ | \\ H_2C-O-CH_2 \end{array}$ Éb. 102°. $\begin{array}{l} OC-O-CH_2 \\ | \\ H_2C-O-CH_2 \end{array}$ Éb. 214°.

Différence : 112°.

2° $\begin{array}{l} H_2C-O-CH_3 \\ | \\ H_2C-O-CH_3 \end{array}$ Éb. 83°. $\begin{array}{l} H_2C-O-CH_2 \\ | \quad\quad\ \ | \\ H_2C-O-CH_2 \end{array}$ Éb. 102°.

Différence : environ 20°.

$\begin{array}{l} OC-O-CH_3 \\ | \\ H_2C-O-CH_3 \end{array}$ Éb. 127°. $\begin{array}{l} OC-O-CH_2 \\ | \quad\quad\ \ | \\ H_2C-O-CH_2 \end{array}$ Éb. 214°.

Différence : 87°.

Les rapports 44° à 112°, 20° à 87° montrent suffisamment qu'il y a entre le *bioxyde biéthylénique* et le *glycolate d'éthylène* d'autres rapports de grandeur moléculaire que ceux qui existent entre le *glycol biméthylique* et le *glycolate biméthylique*.

b) *Oxalate d'éthylène.* $C_2O_2 < \begin{array}{l} O-CH_2 \\ | \\ O-CH_2 \end{array}$ (*). Fus. 143°.

(*) Voir *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique* (Classe des sciences), année 1902, p. 483

Éb. 197°, pression 13 millimètres. Pour bien des raisons, on est autorisé à regarder ce corps comme exceptionnel, en apparence, au point de vue physique, fusibilité et volatilité. Sa molécule doit être représentée par un multiple de la formule *mono-oxalique* qui lui est assignée.

1° Comparaison avec le *glycolate d'éthylène.*

$$\begin{array}{l} OC-OCH_3 \\ | \\ H_2C-OCH_3 \end{array} \quad \text{Éb. } 127^\circ. \qquad \begin{array}{l} OC-OCH_3 \\ | \\ OC-OCH_3 \end{array} \quad \text{Éb } 163^\circ.$$

Différence : + 36°.

$$\begin{array}{l} OC-OCH_2 \\ | \quad\ \ | \\ H_2C-OCH_2 \end{array} \quad \text{Éb. } 214^\circ. \qquad \begin{array}{l} OC-O-CH_2 \\ | \quad\ \ | \\ OC-O-CH_2 \end{array} \quad \text{Éb. } 197^\circ \text{ p. } 13 \text{ m.}(^*).$$

Différence : environ 75° à 80°.

2° Comparaison avec l'*oxalate de méthyle.*

$$\begin{array}{l} H_2C-O-CH_3 \\ | \\ H_2C-O-CH_3 \end{array} \quad \text{Éb. } 83^\circ. \qquad \begin{array}{l} H_2C-O-CH_2 \\ | \quad\ \ | \\ H_2C-O-CH_2 \end{array} \quad \text{Éb. } 102^\circ.$$

Différence : environ 20°.

$$\begin{array}{l} OC-O-CH_3 \\ | \\ OC-O-CH_3 \end{array} \quad \text{Éb. } 163^\circ. \qquad \begin{array}{l} OC-O-CH_2 \\ | \quad\ \ | \\ OC-O-CH_2 \end{array} \quad \text{Éb. } 197^\circ \text{ p. } 13 \text{ m.}$$

Différence : au moins 130°.

L'oxalate d'éthylène doit représenter un produit plus condensé que le glycolate éthylénique qui est lui-même

---

(*) Ébullition probable sous la pression ordinaire, vers 290°.

déjà condensé. Il en est de même de ses rapports moléculaires avec l'oxalate de méthyle. Je ferai voir plus loin, à l'occasion de l'oxalate d'éthyle, que les éthers oxaliques bialkylés sont eux-mêmes déjà des produits polyoxaliques.

Les rapports de *fusibilité* des *oxalate* et *succinate*, *biméthyliques* d'une part et *éthyléniques* d'autre part, sont intéressants à constater :

Oxalate biméthylique.	Fus.	54°	> − 36°
Succinate biméthylique.	—	18°	
Oxalate d'éthylène.	Fus.	143°	> − 55°
Succinate d'éthylène.	—	88°	
Oxalate biméthylique.	Fus.	54°	> + 89°
Oxalate d'éthylène.	—	143°	
Succinate biméthylique.	Fus.	18°	> + 70°
Succinate d'éthylène.	—	88°	

Les différences de tout ordre sont plus grandes entre les dérivés *éthyléniques* qu'entre les dérivés *biméthyliques* correspondants.

La détermination cryoscopique du poids moléculaire du *succinate d'éthylène* montre qu'il est par rapport au dérivé *biméthylique* un composé *bisuccinique*. On est autorisé à conclure que l'*oxalate d'éthylène* par rapport à l'oxalate *biméthylique* représente une condensation d'un degré plus considérable encore.

2° *Anhydrides divers se rattachant à l'acide glycolique* $(HO)CH_2 - CO(OH)$.

a) *Glycolide.* Le glycolide est un composé ancien; son existence remonte à 1854. Dessaignes l'obtint comme produit de la distillation sèche de l'acide tartronique $(HO)CO - CH(OH) - CO(OH)$ (*).

Ce corps se rattache intimement à l'acide *glycolique* et à son éther *chlorhydrique*, l'acide monochloro-acétique.

Dans la réaction de Dessaignes, on voit d'abord l'*acide tartronique* se transformer en acide glycolique

$$\begin{array}{l} OC - OH \\ | \\ HC - OH \\ | \\ OC - OH \end{array} = \begin{array}{l} OC(OH) \\ | \\ H_2C - (OH) \end{array} + CO_2$$

lequel, à son tour, s'éthérifie spontanément, en perdant de l'eau, à la façon de l'acide lactique se transformant, selon Gay-Lussac et Pelouze, en lactide

$$\begin{array}{l} HO - CO \\ | \\ HO - CH_2 \end{array} - H_2O = \begin{array}{l} OC \\ | \\ H_2C \end{array} > O.$$

Le fait fut constaté plus tard avec l'acide glycolique lui-même par Heintz, en 1859 (**).

Auparavant, en 1858, Kekulé avait obtenu ce corps par une autre méthode, non moins intéressante, l'action

---

(*) *Comptes rendus, etc.*, t. XXXVIII, p. 44.

(**) *Pogg. Ann.*, CIX, p. 470.

de la chaleur sur le monochloracétate potassique sec (*)

$$\begin{matrix} OC-OK \\ | \\ H_2C-Cl \end{matrix} - KCl = \begin{matrix} OC \\ | \\ H_2C \end{matrix} > O.$$

C'est la réaction d'un éther haloïde sur un sel d'acide gras.

Dessaignes avait déjà reconnu que le *glycolide* se trouve vis-à-vis de l'*acide glycolique* dans la même relation que la *lactide* vis-à-vis de l'*acide lactique*. On le représenta donc comme celle-ci par la formule

$$\begin{matrix} OC \\ | \\ H_2C \end{matrix} > O$$

qui exprime sa nature d'*éther interne*. Il figure encore sous cette forme dans la seconde édition du grand traité de Beilstein, tome I, page 548.

Le *glycolide* dont il est question en ce moment est un corps solide, pulvérulent, insoluble dans l'eau et fusible à 223°. Si l'on se rappelle que l'oxyde d'éthylène

$$\begin{matrix} H_2C \\ H_2C \end{matrix} > O$$

est un liquide bouillant à 13°, on saisit de suite combien sont antinaturels les rapports moléculaires que cette formule établit entre ces deux corps.

(*) *Liebig's Annalen*, t. CV, p. 288. En remplaçant ce sel par le *chloro-acétate sodique*, produit de l'action de $ClCH_2 - CO(OH)$ sur l'*éthylate de sodium*, MM. Norton et Tscherniak ont apporté un grand perfectionnement à cette méthode. Après le départ de l'alcool par une douce caléfaction, il reste un sel sodique bien sec. Le rendement de l'opération est en moyenne de 80 °/₀, et le produit est pur. (*Bulletin de la Société chimique de Paris*, t. XXX (2), p. 102, année 1878.)

En 1893, MM. Bisschoff et Walden firent connaître le véritable *glycolide* analogue à la *lactide*. Ce corps s'obtient soit par la distillation dans le vide du *glycolide de Dessaignes*, soit par l'action de la chaleur sur le *bromo-acétate de sodium* $BrCH_2-CO(ONa)$. Il constitue un solide cristallin, fusible à 87°, bouillant à 169° sous la pression de 12 millimètres. Soumis à l'action de la chaleur, en vase clos déjà à 120°-150°, plus facilement avec un fragment de $ZnCl_2$, il se transforme dans le *glycolide* ancien fusible à 223°; celui-ci en représente donc un polymère; depuis lors, il est désigné sous le nom de *polyglycolide*.

Le poids moléculaire du *glycolide* de Bisschoff et Walden a été trouvé égal :

a) Par la méthode cryoscopique, à 117.1 et 119.1;

b) Par la méthode tonométrique, à 118.

La formule $(\underbrace{H_2C-CO}_{O})_2$ correspond à 116. Le *glycolide* vrai est donc en tous points assimilable à la *lactide* ancienne et constitue dans ces conditions un composé éthéré *diglycolique*

$$\begin{array}{c} OC-O-CH_2 \\ \downarrow \qquad\quad \downarrow \\ H_2C-O-CO. \end{array}$$

J'aurais à reproduire à son sujet, quant à son état moléculaire, les mêmes considérations que j'ai formulées plus haut en ce qui concerne la *lactide*. Il suffira, pour en faire apercevoir l'étrangeté, de rappeler que le *bioxyde biéthylénique*

$$O < \begin{array}{c} H_2C-CH_2 \\ H_2C-CH_2 \end{array} > O,$$

auquel il se rattache par voie d'oxydation double, bout à 102° et fond à + 9°.

b) *Anhydride diglycolique* $O < \begin{matrix} CH_2\text{-}CO \\ CH_2\text{-}CO \end{matrix} > O$. Fus. 97°. Éb. 120° p. 12 millimètres et 240°-243° p. ordinaire.

C'est l'anhydride vrai de l'*acide diglycolique*

$$O < \begin{matrix} CH_2 - CO(OH) \\ CH_2 - CO(OH) \end{matrix} \text{ Fus. } 148°.$$

Pour montrer ce que présente d'étrange son état moléculaire par rapport à celui de l'oxyde biéthylénique, son composé primordial,

$$O < \begin{matrix} H_2C - CH_2 \\ H_2C - CH_2 \end{matrix} > O \quad \begin{matrix} \text{Fus. } 9°. \\ \text{Éb. } 102°. \end{matrix} \qquad O < \begin{matrix} H_2C - CO \\ H_2C - CO \end{matrix} > O \quad \begin{matrix} \text{Fus. } 97°. \\ \text{Éb. } 240°\text{-}241°. \end{matrix}$$

Différence de volatilité : + 138°.

je rappellerai les rapports de volatilité constatés entre d'autres composés correspondants :

1° L'éther ordinaire et l'anhydride acétique.

$$\begin{matrix} H_3C - CH_2 \\ H_3C - CH_2 \end{matrix} > O \quad \text{Éb. } 35°. \qquad \begin{matrix} H_3C - CO \\ H_3C - CO \end{matrix} > O \quad \text{Éb. } 157°.$$

Différence : 102°.

2° L'oxyde de tétraméthylène et l'anhydride succinique

$$\begin{matrix} H_2C - CH_2 \\ | \\ H_2C - CH_2 \end{matrix} > O \quad \text{Éb. } 67°. \qquad \begin{matrix} H_2C - CO \\ | \\ H_2C - CO \end{matrix} > O \quad \text{Éb. } 261°.$$

Différence : 194°.

Remarquons en passant que l'*anhydride glycolique* est assimilable à l'anhydride *succinique* en ce qui concerne ses relations de volatilité avec ses composés antécédents

$$\begin{matrix} H_2C-CH_2 \\ | \\ H_2C-CH_2 \end{matrix} > O \text{ Éb. } 67^\circ \qquad \begin{matrix} H_2C-CO \\ | \\ H_2C-CH_2 \end{matrix} > O \text{ Éb. } 206^\circ \qquad \begin{matrix} H_2C-CO \\ | \\ H_2C-CO \end{matrix} > O \text{ Éb. } 261^\circ$$

Différence : 139°. Différence : 55°.

$$O < \begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ CH_2-CH_2 \end{matrix} > O \text{ Éb. } 102^\circ \qquad O < \begin{matrix} CH_2-CO \\ CH_2-CH_2 \end{matrix} > O \text{ Éb. } 214^\circ \qquad O < \begin{matrix} CH_2-CO \\ CH_2-CO \end{matrix} > O \text{ Éb. } 241^\circ$$

Différence : 112°. Différence : 27° (*).

Dans l'un et l'autre cas, c'est la première oxydation qui détermine l'élévation la plus considérable dans le point d'ébullition et par conséquent la modification la plus considérable aussi dans l'état moléculaire.

On observe le contraire dans l'anhydride acétique par rapport à l'éther ordinaire.

$$\begin{matrix} H_3C-CH_2 \\ H_3C-CH_2 \end{matrix} > O \text{ Éb. } 35^\circ \qquad \begin{matrix} H_3C-CH_2 \\ H_3C-CO \end{matrix} > O \text{ Éb. } 77^\circ \qquad \begin{matrix} H_3C-CO \\ H_3C-CO \end{matrix} > O \text{ Éb. } 137^\circ$$

Différence : 42°. Différence : 60°.

On peut remarquer encore qu'à l'oxyde de biéthylène

$$O < \begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ CH_2-CH_2 \end{matrix} > O \qquad \text{Fus } 9^\circ. \quad \text{Éb } 102^\circ$$

correspondent trois dérivés *bioxygénés* différents

$$O < \begin{matrix} CH_2-CO \\ CO-CH_2 \end{matrix} > O \qquad \text{Fus. } 87^\circ. \quad \text{Éb. } 169^\circ \text{ p. } 12 \text{ m.}$$

Glycolide.

(*) Rapports concordants à remarquer : *a*) 139° - 112° = 27°; *b*) 55° - 27° = 28°.

$O < \begin{matrix} CO - CH_2 \\ CO - CH_2 \end{matrix} > O$ Fus. 97°. Éb. 241°, pression ordinaire.

Anhydride diglycolique.

$O < \begin{matrix} CO - CO \\ CH_2 - CH_2 \end{matrix} > O$ Fus. 143°. Éb. 197° p. 9 m.

Oxalate d'éthylène.

Des différences aussi notables, au point de vue de la fusibilité et de la volatilité, dénotent une différence de même ordre dans l'état de condensation moléculaire.

A l'occasion du *glycolate d'éthylène*, je signalerai certains dérivés *lactiques* d'un genre analogue.

On connaît les *lactates méthylénique* (*) et *éthylidénique* (**)

$\begin{matrix} OC - O \\ HC \\ | \\ CH_3 \end{matrix} > CH_2$ Éb. 155° $\begin{matrix} OC - O \\ | \\ HC - O \\ | \\ CH_3 \end{matrix} > CH - CH_3$ Éb. 151°

Il est intéressant de les comparer aux dérivés *propylénique*s correspondants

$\begin{matrix} H_2C - O \\ HC - O \\ | \\ CH_3 \end{matrix} > CH_2$ Éb. 86°-88° $\begin{matrix} O_2C - O \\ | \\ HC - O \\ | \\ CH_3 \end{matrix} > CH_2$ Éb. 155°

Différence : + 67°.

(*) Louis Henry, *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique*, t. XXIX (3), p. 219 (année 1895).

(**) Leipen, *Monatshefte für Chemie*, t. IX, p. 45 (année 1888).

$$\begin{array}{l} H_2C-O \\ | \\ HC-O \\ | \\ CH_3 \end{array} > CH-CH_3 \quad \text{Éb. } 93^\circ \qquad \begin{array}{l} OC-O \\ | \\ HC-O \\ | \\ CH_3 \end{array} > CH-CH_3 \quad \text{Éb. } 153^\circ$$

Différence : 60°.

On remarquera que ces différences sont, contrairement aux prévisions analogiques, notablement plus considérables que celles que l'on constate, au même étage, entre les dérivés *propyliques* et *propioniques* correspondants.

$$\begin{array}{l} H_2C-OCH_3 \\ | \\ HC \\ | \\ CH_3 \end{array} \quad \text{Éb. } 39^\circ \qquad \begin{array}{l} OC-OCH_3 \\ | \\ CH \\ | \\ CH_3 \end{array} \quad \text{Éb. } 80^\circ$$

Différence : 41°.

$$\begin{array}{l} H_2C-OC_2H_5 \\ | \\ HC \\ | \\ CH_3 \end{array} \quad \text{Éb. } 64^\circ \qquad \begin{array}{l} OC-OC_2H_5 \\ | \\ CH \\ | \\ CH_3 \end{array} \quad \text{Éb. } 99^\circ$$

Différence : 35°.

D. — Oxalates bialkylés.

Oxalates bialcooliques. Je me bornerai à examiner l'*oxalate biéthylique* $(H_5C_2-O)CO-CO(O.C_2H_5)$. Éb. 186°.

On est autorisé, pour diverses raisons, à regarder ce point d'ébullition comme fort élevé, et selon les apparences, d'une manière anormale. Il se montre ainsi, alors que l'on rapproche ce composé du *glycol biéthyloxylé* et de ses dérivés d'oxydation successive

$$H_3C-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_3 \quad \text{Éb. } 125^\circ$$

Dérivés mono-oxygénés.

$H_3C-CO-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_3$ Éb. 158° (*)
$H_3C-CH_2-O-CO-CH_2-O-CH_2-CH_3$ — 158°

Dérivés bioxygénés.

$H_3C-CO-O-CH_2-CH_2-O-CO-CH_3$ Éb. 186°
$H_3C-CH_2-O-CO-CO-O-CH_2-CH_3$ — 186°

On sait combien est puissante l'influence de l'accumulation de l'oxygène en un point des molécules carbonées sur la volatilité de celles-ci; j'en rappellerai deux exemples :

H_4C	gaz.	Éb. $-152°,5$	
			$> +129°$
H_2CO	—	— $-23°$	
			$> -57°$
OCO	—	— $-80°$	

$H_3C-CH_2-CH_2-CH_3$	Éb. $+1°$	
		$> +77°$
$H_3C-CO-CH_2-CH_3$	— $+78°$	
		$> +10°$
$H_3C-CO-CO-CH_3$	— $+88°$	

On sait aussi que cette influence volatilisante, en ce qui concerne le système OC-CO, disparaît en grande partie par l'intercalation dans son milieu d'un groupement $>CH_2$, totalement par l'intercalation de deux de ces groupements ou par le système H_2C-CH_2.

C_5)	$H_3C-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	Éb. 37°	
			$> 65°$
	$H_3C-CO-CH_2-CH_2-CH_3$	— 102°	
			$> 36°$
	$H_3C-CO-CH_2-CO-CH_3$	— 138°	
	$H_3C-CO-CO-CH_2-CH_3$	Éb. 108°	

(*) Produit de l'action du *chlorure* ou de l'*anhydride acétiques* sur le glycol monoéthyl-oxylé $(HO)CH_2-CH_2(OC_2H_5)$.

C)	$H_3C-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	Éb. 69°	
	$H_3C-CO-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	— 127°	> 58°
	$H_3C-CO-CH_2-CH_2-CO-CH_3$	— 191°	> 64°

On voit qu'il en est tout autrement en ce qui concerne les dérivés *bioxygénés* du *glycol biéthyloxylé*, où les systèmes $-CO-O-CH_2-CH_2-O-CO-$ et $-O-CO-CO-O-$ déterminent des composés d'une *volatilité* sensiblement *identique*. Le point d'ébullition de l'*oxalate biéthylique* apparaît ainsi comme beaucoup trop élevé.

On remarquera d'ailleurs que, contrairement à ce qui se passe dans les dérivés biacétoniques cités ci-dessus, la première et la seconde transformation de CH_2 en CO, quoique voisines, déterminent des élévations dans les points d'ébullition presque équivalentes :

$H_3C-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_3$	Éb. 123°	
$H_3C-CH_2-O-CO-CH_2-O-CH_2-CH_3$	— 158°	> 35°
$H_3C-CH_2-O-CO-CO-O-CH_2-CH_3$	— 186°	> 28°.

E. — Composés pyruviques.

Les dérivés éthérés, tant de l'alcool $CH_3-CO-CH_2(OH)$ que de l'acide $CH_3-CO-CO(OH)$ pyruviques, offrent d'intéressants exemples à citer. Leurs points de départ sont les *éthers simples* et *mixtes* de l'alcool propylique normal.

a) *Dérivés méthyliques et formiques.*

$H_3C-CH_2-CH_2-O-CH_3$	Éb. 39°	
$H_3C-CO-CH_2-O-CH_3$	— 118°	> 79°

$H_3C-CH_2-CH_2-O-CHO$	Éb. 81°	> 89°
$H_3C-CO-CH_2-O-CHO$	— 170°	
$H_3C-CH_2-CH_2-O-CH_3$	Éb 39°	> 42°
$H_3C-CH_2-CH_2-O-CHO$	— 81°	
$H_3C-CO-CH_2-O-CH_3$	Éb. 118°	> 52°.
$H_3C-CO-CH_2-O-CHO$	— 170°	

On devrait constater *normalement* des rapports inverses. On a, d'autre part :

$H_3C-CH_2-CH_2-O-CH_3$	Éb. 39°	> 41°
$H_3C-CH_2-CO-O-CH_3$	— 80°	> 63°.
$H_3C-CO-CO-O-CH_3$	— 143°	

On voit que, contrairement à la règle, la transformation du système $-CH_2-CO-O$ en $-CO-CO-O$ détermine une élévation dans le point d'ébullition plus considérable que celle de $-CH_2-CH_2-O$ en $-CH_2-CO-O$.

b) *Dérivés éthyliques et acétiques.*

$H_3C-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_3$	Éb. 64°	> 64°
$H_3C-CO-CH_2-O-CH_2-CH_3$	— 128°	
$H_3C-CH_2-CH_2-O-CO-CH_3$	Éb. 101°	> 74°
$H_3C-CO-CH_2-O-CO-CH_3$	— 175°	
$H_3C-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_3$	Éb. 64°	> 37°
$H_3C-CH_2-CH_2-O-CO-CH_3$	— 101°	

$H_3C - CO - CH_2 - O - CH_2 - CH_3$	Éb. 128°	> 47°
$H_3C - CO - CH_2 - O - CO - CH_3$	— 175°	

$H_3C - CH_2 - CH_2 - O - CH_2 - CH_3$	Éb. 64°	> 35°
$H_3C - CH_2 - CO - O - CH_2 - CH_3$	— 99°	> 56°.
$H_3C - CO - CO - O - CH_2 - CH_3$	— 155°	

c) *Dérivés propyliques et propioniques.*

$H_3C - CH_2 - CH_2 - O - CH_2 - CH_2 - CH_3$	Éb. 91°	> 55°
$H_3C - CO - CH_2 - O - CH_2 - CH_2 - CH_3$ (*)	— 146°	

$H_3C - CH_2 - CH_2 - O - CO - CH_2 - CH_3$	Éb. 122°	> 65°
$H_3C - CO - CH_2 - O - CO - CH_2 - CH_3$ (**)	— 187°	

$H_3C - CH_2 - CH_2 - O - CH_2 - CH_2 - CH_3$	Éb. 91°	> 31°
$H_3C - CH_2 - CH_2 - O - CO - CH_2 - CH_3$	— 122°	

$H_3C - CO - CH_2 - O - CH_2 - CH_2 - CH_3$	Éb 146°	> 41°
$H_3C - CO - CH_2 - O - CO - CH_2 - CH_3$	— 187°	

$H_3C - CH_2 - CH_2 - O - CH_2 - CH_2 - CH_3$	Éb. 91°	> 31°
$H_3C - CH_2 - CO - O - CH_2 - CH_2 - CH_3$	— 122°	> 44°
$H_3C - CO - CO - O - CH_2 - CH_2 - CH_3$ (***)	— 166°	

(*) Produit de l'hydratation de l'*oxyde de propyl-propargyle* $CH_3 - CH_2 - CH_2 - O - CH_2 - C \equiv CH$ en présence de $HgBr_2$.

(**) Produit de l'action de $CH_3 - CO - CH_2Cl$ sur le propionate potassique fondu, sec.

(***) Produit de l'action directe de l'*acide pyruvique* $CH_3 - CO - CO(OH)$ sur l'alcool propylique normal.

Je m'occuperai d'une manière spéciale de ces divers éthers dans un prochain travail *sur les composés pyruviques*.

On voit qu'il en est des composés qui se rattachent aux éthers éthyl- et propylpropyliques comme de ceux qui se groupent autour de l'éther méthylpropylique.

Je ferai remarquer en terminant cet objet que les *éthers de l'acide pyruvique* ont à peu de chose près le même point d'ébullition que les anhydrides d'acides, également riches en carbone. Le cas le plus intéressant se présente à l'étage C_3 :

$H_3C - CO - CO - O - CH_2 - CH_2 - CH_3$ Éb. 165°-166°

$H_3C - CH_2 - CO - O - CO - CH_2 - CH_3$ — 167°-168°

Le fait n'a rien d'étonnant, puisque dans ces composés on constate les systèmes - CO - CO - O - et CO - O - CO -, que l'on peut regarder comme équivalents, en une certaine manière.

F. — Composés azotés divers.

On sait combien est puissante l'influence volatilisante du voisinage immédiat dans les molécules carbonées de l'*azote* et de l'*oxygène*, fixés sur le carbone. Les deux exemples suivants rappelleront suffisamment ce fait :

$$\begin{array}{l} NC \\ | \\ H_2C \\ | \\ H_3C \end{array} \quad \text{Éb. } 98^\circ \qquad \begin{array}{l} NC \\ | \\ OC \\ | \\ H_3C \end{array} \quad \text{Éb. } 93^\circ$$

Différence : - 5°.

$$\begin{array}{l} NC \\ | \\ H_2C - OC_2H_5 \end{array} \quad \text{Éb } 135^\circ \qquad \begin{array}{l} NC \\ | \\ OC - OC_2H_5 \end{array} \quad \text{Éb. } 115^\circ$$

Différence : - 20°.

Il n'est pas inutile de mettre en regard de ces composés certains autres composés analogues non azotés :

$OC-OCH_3$ | CH_2 | CH_3	Éb. 80°	$OC-OCH_3$ | CO | CH_3	Éb. 143°

Différence : 63°.

H_3C | $H_2C-OC_2H_5$	Éb. 35°	H_3C | $OC-OC_2H_5$	Éb. 77°

Différence : 42°.

$OC-OC_2H_5$ | $H_2C-OC_2H_5$	Éb. 158°	$OC-OC_2H_5$ | $OC-OC_2H_5$	Éb. 186°

Différence : 28°.

Certains groupes de composés azotés constituent de graves exceptions en apparence à cette règle. J'en examinerai quelques-uns.

1° *Amides aliphatiques bisubstituées* $-CO.N(C_nH_{2n+1})_2$. Je ne considérerai que des dérivés de cette sorte, parce qu'ils renferment certainement ce système complexe et que les hypothèses émises sur la constitution des amides proprement dites $-CO.NH_2$ ne les concernent pas.

a) *Amides bialkylées des acides gras.* Elles se font remarquer par l'élévation relative de leurs points d'ébul-

lition. On peut d'abord les comparer aux bases nitrilées correspondantes :

$H_3C - N(CH_3)_2$ Éb. 3°,5 $HOC - N(CH_3)_2$ Éb. 155°

Différence : 151°.

$H_3C - N(C_2H_5)_2$ Éb. 65° $HOC - N(C_2H_5)_2$ Éb. 180°

Différence : 115°.

$H_3C - N(C_3H_7)_2$ Éb. 117° $HOC - N(C_3H_7)_2$ Éb. 211°

Différence : 94°

$H_3C - CH_2 - N(CH_3)_2$ Éb. 28°-30° (*)
$CH_3 - CO - N(CH_3)_2$ — 165° $> 135°$

$CH_3 - CH_2 - N(C_2H_5)_2$ Éb. 89° $CH_3 - CO - N(C_2H_5)_2$ Éb. 185°

Différence : 96°.

$CH_3 - CH_2 - N(C_3H_7)_2$ Éb. 133° $CH_3 - CO - N(C_3H_7)_2$ Éb. 210°

Différence : 77°.

Cette élévation relative du point d'ébullition des amides bialkylées est rendue évidente alors que l'on compare les éthers chlorhydriques et les chlorures acides

(*) Produit de l'action de l'iodure d'éthyle sur la diméthylamine $HN(CH_3)_2$.

correspondants, d'une part, avec les dérivés azoto-bialkylés correspondants, amines et amides, d'autre part :

$H_3C - CH_2Cl$ Éb. 12° $CH_3 - CH_2 - N(CH_3)_2$ Éb. 30°

Différence : 18°.

$H_3C - COCl$ Éb. 51° $CH_3 - CO - N(CH_3)_2$ Éb. 165°

Différence : 114°.

$CH_3 - CH_2Cl$ Éb. 12° $CH_3 - CH_2 - N(C_2H_5)_2$ Éb. 89°

Différence : 77°.

$CH_3 - COCl$ Éb. 51° $CH_3 - CO - N(C_2H_5)_2$ Éb. 185°

Différence : 134°.

$H_3C - CH_2Cl$ Éb. 12° $CH_3 - CH_2 - N(C_3H_7)_2$ Éb. 133°

Différence : 121°.

$H_3C - COCl$ Éb. 51° $CH_3 - CO - N(C_3H_7)$ Éb. 210°

Différence : 159°.

b) *Dérivés carboniques.*

$H_2C < \begin{matrix} N(CH_3)_2 \\ N(CH_3)_2 \end{matrix}$ Éb. 85° $OC < \begin{matrix} N(CH_3)_2 \\ N(CH_3)_2 \end{matrix}$ Éb. 177°

Différence : 92°.

$H_2C < {Cl \atop Cl}$ Éb. 42° $H_2C < {N(CH_3)_2 \atop N(CH_3)_2}$ Éb. 85°

Différence : 43°.

$OC < {Cl \atop Cl}$ Éb. + 8° $OC < {N(CH_3)_2 \atop N(CH_3)_2}$ Éb. 177°

Différence : 169°.

Observations identiques à celles faites à l'occasion des *amides bialkylées* des acides gras.

2° *Amino-acides*. Je ne considérerai que le plus simple d'entre eux, le *glycocolle*, l'acide *amido-acétique* ou *amino-éthanoïque*.

Il n'est pas de corps plus intéressant à étudier au point de vue qui m'occupe que ce composé, classique s'il en fut.

Dans tous les traités de chimie organique (*), même dans le supplément au grand traité de Beilstein, le *glycocolle* est représenté par la formule $C_2H_5O_2N$, que l'on décompose comme suit :

$$\begin{array}{c} OC - OH \\ | \\ H_2C - NH_2 \end{array} \quad \text{ou} \quad \begin{array}{c} OC - O \\ | \\ H_2C - NH_2 \end{array} \quad (**).$$

A cette formule correspond un poids moléculaire représenté par 75.

Toutes les propriétés, tant physiques que chimiques, de

(*) Je citerai les suivants : la troisième édition de Beilstein, les traités de Béhal, Victor Meyer, W. Perkin, von Richter (Anschütz).

(**) Dans von Richter (Anschütz), 1er vol., p. 393.

ce corps sont en désaccord complet avec la formule moléculaire qui lui est généralement attribuée.

C'est un solide cristallisable, fusible vers 230°. Il n'en pourrait être ainsi de l'acide amido-acétique vrai, pour bien des raisons.

Le remplacement de Cl par NH_2 élève fort peu le point d'ébullition à cet étage de l'échelle de carburation :

$CH_3 - CH_2 - Cl$ Éb. 12° $CH_3 - CH_2 - NH_2$ Éb. 19°.

A ce compte, l'acide amido-acétique vrai devrait *bouillir* au-dessous de 200° :

$$\begin{array}{l} OC - OH \\ \quad | \\ H_2C - Cl \end{array} \quad \text{Éb. } 185^\circ \qquad \begin{array}{l} OC - OH \\ \quad | \\ H_2C - NH_2 \end{array} \quad \text{Éb. vers } 190^\circ\text{-}195^\circ \text{ probablement.}$$

On remarquera de plus que les systèmes $OC - OH$ et $H_2C - NH_2$ ne peuvent pas coexister l'un vis-à-vis de l'autre : ils doivent s'unir à la façon d'un acide avec l'ammoniaque; c'est ce qu'exprime la formule adoptée par M. Anschütz :

$$\begin{array}{l} OC - O \\ \quad | \quad\ | \\ H_2C - NH_3. \end{array}$$

Le glycocolle est en réalité, non un acide, mais un véritable sel d'*amine* (*); aussi sa chaleur de combinaison,

(*) Je trouve dans le dernier numéro du *Bulletin de la Société chimique de Berlin*, qui vient de paraitre, une constatation semblable en ce qui concerne le soi-disant *acide amido-malonique* $(HO)CO - CH(NH_2) - CO(OH)$. « Die Aminomalonsäure regiert gegen Baryum

tant avec les acides qu'avec les bases, diffère-t-elle considérablement de celle des dérivés correspondants en C_2 simplement acides et amines :

		Calories.
$C_2H_3NO_2$ diss.	+ HCl diss.	+ 1.0
—	+ NaOH diss.	+ 3.0
$C_2H_5-NH_2$ diss.	+ HCl diss.	13.2
$C_2H_4O_2$ diss.	+ NaOH diss.	13.3

On sait que les éthers d'acides ne réagissent pas sur les *amines* à la façon des acides libres; aussi les rapports normaux de volatilité, à l'étage C_2, entre l'éther chlorure d'éthyle et l'éthylamine, si gravement altérés entre l'acide monochloroacétique et le glycocolle, sont-ils rétablis entre les éthers du glycocolle et les dérivés oxychlorés de l'acétate d'éthyle.

H_3C-CH_2Cl Éb. 12° $H_3C-CH_2(NH_2)$ Éb. 19°

Différence : + 7°.

$ClH_2C-CO(OC_2H_5)$ Éb. 143° $(H_2N)CH_2-CO(OC_2H_5)$ Éb 149°.

Différence : + 6°.

A l'inverse du *glycocolle* lui-même, cet éther éthylique

» hydroxyd. unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indicator, » fast als *einbasische Säure.* » (6. Lutz. t. XXXV, p. 2552.) C'est-à-dire que ce composé est à la fois un *sel d'amine* et un *acide libre,* par un seul des carboxyles OC(OH) de l'acide malonique primitif.

constitue une base forte, comme une amine proprement dite (*). Ce corps est fort instable ; il se transforme, même au sein de l'eau, en perdant de l'alcool, en un produit solide, difficilement fusible vers 275°, répondant à la formule minimum C_2H_3ON :

$$(H_2N)CH_2 - OC(OC_2H_5) = C_2H_5 - OH + \begin{matrix} OC \\ | \\ H_2C \end{matrix} > NH \text{ (**)}.$$

Cette instabilité est toute naturelle : c'est la réaction d'un *oxy-éther* sur une *amine*. Aussi ce composé, renferme les éléments du glycocolle moins une molécule d'eau, reçoit-il à tort le nom d'*anhydride du glycocolle*, sous lequel on le désigne habituellement. C'est une *alkyl-amide glycolique*. La détermination de son poids moléculaire par voie cryoscopique dans l'eau (***) lui assigne une formule double de celle indiquée ci-dessus, c'est-à-dire

---

(*) Voici comment s'exprime son auteur, M. Th. Curtius : « Das » Glycocolläther ist ein stark basischer, fluchtiger Körper, der mit » salzsäure nebel bildet und schon aus der Luft Kohlensäure anzieht. » Er ist ausser ordentlich unbeständig. »

(**) Cela étant, une formule de constitution telle que

$$H_2C < \begin{matrix} C(OH) \text{ (1)} \\ \| \\ N \end{matrix}$$

n'est pas admissible. Un composé de cette sorte renfermant $>C-N = C$ ne serait pas d'ailleurs susceptible de se combiner aux acides, notamment avec HCl, et de former un chloro-platinate.

(***) Curtius et Schulz, *Bulletins de la Société chimique de Berlin*, t. XXIII, p. 3043, année 1890.

(1) Voir Curtius et Gœbel, *Journal für praktische Chemie*, t. XXXVII (2), p. 173 (année 1888).

que la réaction du *composant oxy-éther* $OC - OC_2H_5$ sur le composant *amine* $H_2C - NH_2$ se fait entre deux molécules

$$\begin{array}{l} OC - OC_2H_5 \\ | \\ H_2C - NH_2 \end{array} + \begin{array}{l} NH_2 - CH_2 \\ | \\ H_5C_2O - CO \end{array} \text{ d'où } \begin{array}{l} OC - NH - CH_2 \\ | \qquad\quad | \\ H_2C - NH - CO \end{array} + 2\ C_2H_5.OH.$$

On sait que les oxy-éthers ne réagissent pas ou guère avec les amides proprement dites, pas plus que les acides; aussi les dérivés *acétiques* $N - (CO - CH_3)$ du glycocolle et de son éther se font-ils remarquer par des propriétés spéciales, différentes de celles de leurs congénères : l'*acide acéturique* $[(CH_3 - CO)NH] - CH_2 - CO(OH)$ est, à l'inverse du glycocolle, un acide fort, plus fort que l'*acide acétique*, et son *éther éthylique* $[(CH_3 - CO)NH]. CH_2 - CO(OC_2H_5)$ est un composé doué d'une stabilité qui contraste avec l'instabilité du glycocollate d'éthyle $(H_2N)CH_2 - CO(OC_2H_5)$.

Si l'on tient compte des relations de volatilité qui existent entre l'*alcool* et l'*acide acétique* d'une part, l'*éthanol-amine* et le *glycocolle* d'autre part :

$H_3C - CH_2(OH)$ Éb. 78°. $H_3C - CO(OH)$ Éb. 116°

$(H_2N)CH_2 - CH_2(OH)$ — 171°. $(H_2N)CH_2 - CO(OH)$ Solide, fus. vers 230°

et si l'on se rappelle en même temps que l'acide acétique lui-même est déjà un produit moléculairement condensé, on doit admettre que le *glycocolle* — sel d'amine — ne peut pas être, moléculairement parlant, un dérivé *mono-acétique*, comme l'exprime la formule

$$\begin{array}{l} OC - O \\ | \qquad | \\ H_2C - NH_2 \end{array}$$

indiquée dans le traité de M. Anschütz. Je reviendrai plus loin sur le degré de condensation de ce composé. Je tiens à dire dès à présent que sa détermination moléculaire cryoscopique constate que, dans l'eau, il est totalement désagrégé, son poids moléculaire correspondant à la formule $C_2H_5NO_2$ (*).

La deuxième et la troisième partie de cette communication seront insérées dans le prochain numéro du *Bulletin*.

—

Sur la tension des gaz du sang veineux;
par le Dr A. Falloise, assistant à l'Université de Liége.

Depuis les travaux déjà anciens de Pflüger et de ses élèves (Wollffberg, Strasburg, Nussbaum) sur la tension des gaz du sang, plusieurs expérimentateurs ont repris, avec des méthodes différentes, l'étude de la tension des gaz du sang artériel (Herter, Bohr, Fredericq). Les chiffres trouvés par Fredericq (1), au moyen de son aéro-

(*) Cette détermination avait déjà été faite en 1890 par MM. Curtius et Schulz (mémoire cité), qui avaient trouvé 73.34 et 75 278.

Cette détermination a été refaite dans mon laboratoire par mon assistant, M. Dewael, qui a trouvé, comme moyenne de trois déterminations concordantes, 76 12. La formule $C_2H_5 - NO_2$ correspond à 75.

(1) Fredericq, *Sur la tension des gaz du sang et la théorie des échanges gazeux de la respiration pulmonaire* (Travaux du laboratoire, t. V, p. 44). Voir aussi l'article *Aérotonomètre* du Dictionnaire de physiologie de Ch. Richet (t. I, p. 153).

tonomètre (12 à 14 °/₀ d'une atmosphère pour la tension de l'oxygène, 3 °/₀ d'une atmosphère pour celle de CO^2 dans le sang artériel peptoné du chien), sont actuellement acceptés par la plupart des physiologistes et devenus chiffres classiques.

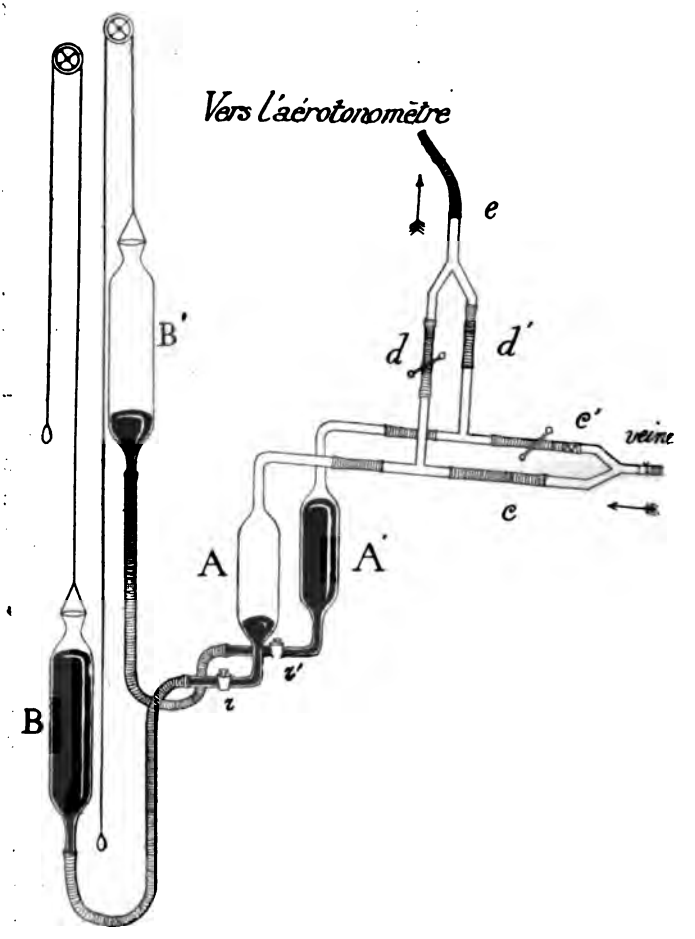
Le procédé dont s'est servi Fredericq présente cet avantage sur le procédé de Pflüger que le sang, maintenu à la température du corps, se renouvelle sans cesse dans l'appareil contenant une atmosphère gazeuse à composition connue, et que l'on peut prolonger l'expérience pendant un temps fort long, le sang qui circule dans l'appareil, puisé dans le bout central d'une artère, étant restitué à l'animal par le bout périphérique de celle-ci ou par une veine. Dans ces conditions, l'équilibre de tension entre les gaz du sang et ceux de l'atmosphère contenue dans l'aérotonomètre a le temps de s'établir, ce qui n'était pas le cas, tout au moins pour l'oxygène, dans l'appareil de Pflüger, dans lequel le sang ne passe que pendant quelques minutes.

J'ai repris, au moyen de l'aérotonomètre de Fredericq, l'étude de la tension des gaz du sang veineux.

La pression du sang dans les veines n'est pas suffisante pour produire une circulation du sang à travers l'aérotonomètre. Un appareil à déplacement de mercure (voir figure) était interposé entre le bout périphérique d'une veine et l'aérotonomètre.

Il se compose de deux réservoirs fixes, A et A′, reliés chacun par l'intermédiaire de tubes en caoutchouc aux réservoirs mobiles B et B′ contenant du mercure. Deux robinets, *r* et *r′*, sont placés sur le trajet des tubes réunissant les réservoirs. Des deux réservoirs fixes partent deux tubes de caoutchouc, *c* et *c′*, aboutissant à une

canule en Y reliée au bout périphérique d'une veine



importante, la jugulaire ou la crurale, ou à une sonde plongeant dans le cœur droit. Sur le trajet de ces tubes

viennent se brancher deux tubes, *d* et *d'*, qui se réunissent en un tube unique *e* conduisant à l'aérotonomètre. Deux pinces sont placées alternativement soit sur *d* et *c'*, soit sur *c* et *d'*. Supposons les pinces en *d* et *c'* et le réservoir B abaissé, comme le représente la figure, A étant rempli de mercure. On ouvre le robinet *r*. Le mercure s'écoule de A en B et est remplacé par du sang veineux venant de l'animal. On ferme le robinet *r*, on élève le réservoir mobile B tandis qu'on abaisse B', et on place les pinces en *c* et *d'*. On ouvre alors simultanément les robinets *r* et *r'*; le sang contenu dans A est poussé par le mercure dans l'aérotonomètre, le long des parois duquel il suinte avant de rentrer dans l'animal, tandis que A' se remplit de sang veineux. On peut continuer la manœuvre aussi longtemps qu'on le juge nécessaire, l'aérotonomètre recevant constamment du sang lui fourni alternativement par les réservoirs A et A'. Il va sans dire que pour se servir de ces appareils, il faut au préalable rendre incoagulable le sang de l'animal en expérience.

L'analyse de l'atmosphère gazeuse contenue dans l'aérotonomètre se faisait au moyen des burettes de Hempel, modifiées par Fredericq (1).

Wolffberg (2) et Nussbaum (3) avaient trouvé que la tension de CO^2 dans le sang veineux était comprise entre 3.81 et 5.4 % d'une atmosphère. Strassburg (4), sur un

---

(1) *Loc. cit.*

(2) Wolffberg, *Ueber die Athmung der Lunge.* (Archiv für der gesammte Physiologie, 1872, t. VI, p. 23.)

(3) Nussbaum, *Fortgesetzte Untersuchungen über die Athmung der Lunge.* (Ibidem, 1873, t. VII, p. 296.)

(4) Strassburg, *Die Topographie der Gasspannungen in thierischen Organismus.* (Archiv für der gesammte Physiologie, 1872, t. VI, p. 65.)

ensemble de dix expériences, conclut que la tension en CO^2 est en moyenne de 5.4 % d'une atmosphère, avec 4.7 comme minimum et 6.4 comme maximum. Quant à la tension de l'oxygène, elle était certainement au-dessus de 2.8 % d'une atmosphère, sans que, de son propre aveu, sa méthode lui permît de la déterminer exactement.

La série d'expériences que j'ai entreprises pour déterminer la tension des gaz du sang veineux a porté sur des chiens de forte taille, dont le sang était rendu incoagulable soit par injection de propeptone qui, comme on le sait, augmente la tension du sang en CO^2, soit par injection d'extrait aqueux de têtes de sangsues, soit par défibrination totale qui, elle aussi, augmente la tension en CO^2.

J'ai tout d'abord déterminé quelle durée il fallait donner à la circulation du sang dans l'aérotonomètre contenant soit de l'air atmosphérique, soit de l'azote, pour permettre à l'équilibre de tension de s'établir entre les gaz du sang et les gaz contenus dans l'appareil. A cet effet, on prépare trois aérotonomètres contenant de l'air atmosphérique et l'on fait circuler le sang pendant une heure dans le premier, une demi-heure dans le second, vingt minutes dans le troisième. On constate que, pour ce qui concerne CO^2, l'équilibre de tension est atteint en moins d'une demi-heure, mais qu'il n'en est pas de même pour l'oxygène. Si, au lieu d'air atmosphérique, on remplit d'azote les aérotonomètres, on constate que pour l'oxygène tout comme pour CO^2, l'équilibre de tension peut être considéré comme atteint au bout d'une demi-heure.

A la suite de ces expériences d'orientation, j'ai fait

durer la circulation dans les aérotonomètres pendant trente minutes, l'atmosphère gazeuse qu'ils contenaient étant composée soit d'azote pur, soit d'un mélange gazeux dont la tension en CO^2 et en O^2 était tantôt un peu supérieure, tantôt un peu inférieure, tantôt très voisine de la tension probable des gaz du sang veineux.

Le sang était puisé dans le bout périphérique de la veine jugulaire ou de la crurale, ou dans le cœur droit au moyen d'une sonde creuse introduite par la jugulaire droite. Après avoir suinté le long des parois de l'aérotonomètre, le sang retournait à l'animal par le bout central de la jugulaire gauche.

Les animaux étaient anesthésiés par la morphine et le chloroforme. Ils étaient, pendant la durée de l'expérience, recouverts d'une couche d'ouate. Un thermomètre était placé dans le rectum.

I. — *Tension des gaz du sang veineux chez les chiens à sang peptoné.*

Les chiens recevaient une injection intraveineuse d'une solution de peptone de Witte contenant 9 °/₀₀ de chlorure sodique, à raison de 30 à 50 centigrammes de peptone par kilogramme d'animal.

L'expérience ne commençait que quinze à vingt minutes après l'injection, pour permettre à l'animal de se remettre un peu. Dès que des caillots tendent à se former, on arrête l'expérience.

Les expériences I, II et III sont les expériences d'orientation dont il a été question plus haut.

Veine qui fournit le sang.	Durée du passage du sang dans l'aérotonomètre.	Composition centésimale du mélange gazeux de l'aérotonomètre.		Observations.
		Avant.	Après.	
I. — Chien de 19 kilogrammes. — *Injection de peptone de Witte, 30 centigr. par kilogr.*				
Jugulaire.	1 heure.	Air atmosphér. 20.9 % oxygène.	$CO^2 = 5.4$ $O^2 = 5.2$	L'équilibre de tension n'est pas atteint, pour l'oxygène, au bout de 30 minutes; il est atteint au bout de 20 minutes pour CO^2, l'aérotonomètre contenant de l'air atmosphérique.
Id.	30 minutes.	Air atmosphér.	$CO^2 = 5.2$ $O^2 = 6.7$	
Id.	20 minutes.	Air atmosphér.	$CO^2 = 5.6$ $O^2 = 9.5$	
II. — Chien de 29 kilogrammes. — *Injection de peptone de Witte, 30 centigr. par kilogr.*				
Jugulaire.	1 heure.	Azote = 100. CO^2 = traces.	$CO^2 = 4.5$ $O^2 = 4.4$	L'équilibre de tension est atteint, pour l'oxygène, au bout de 30 minutes; pour CO^2, au bout de 20 minutes, l'aérotonomètre contenant de l'azote.
Id.	30 minutes.	Azote = 100. CO^2 = traces.	$CO^2 = 4.8$ $O^2 = 4.7$	
Id.	20 minutes.	Azote = 100 CO^2 = traces.	$CO^2 = 5$ $O^2 = 4$	
III. — Chien de 19 kilogrammes. — *Injection de peptone de Witte, 35 centigr. par kilogr.*				
Jugulaire.	1 heure.	Azote = 100. CO^2 = traces.	$CO^2 = 6$ $O^2 = 4.8$	L'équilibre est atteint, pour CO^2 et pour O^2, en moins d'une demi-heure, l'aérotonomètre contenant de l'azote.

Id.	25 minutes	Azote = 100. CO^2 = traces.	CO^2 = 6.1 O^2 = 4.6	

IV. — Chien de 17 kilogrammes. — *Injection de peptone de Witte, 20 centigr. par kilogr.*

Crurale.	30 minutes.	Azote = 100. CO^2 = traces.	CO^2 = 6.85 O^2 = 4.13	Caillots à la fin de l'expérience.

V. — Chienne de 17 kilogrammes. - *Injection de peptone de Witte, 30 centigr. par kilogr.*

Crurale.	30 minutes.	Azote = 100. CO^2 = traces.	CO^2 = 7.4 O^2 = 3.4
Cœur droit.	30 minutes.	Azote = 100. CO^2 = traces.	CO^2 = 5.9 O^2 = 4.3

VI. — Chien de 15 kilogrammes. — *Injection de peptone de Witte, 35 centigr. par kilogr.*

Crurale.	30 minutes.	Azote = 100 CO^2 = traces.	CO^2 = 7.59 O^2 = 2.4
Cœur droit.	30 minutes.	Azote = 100. CO^2 = traces.	CO^2 = 5.55 O^2 = 3.1
Jugulaire.	30 minutes.	Azote = 100. CO^2 = traces	CO^2 = 5.8 O^2 = 2.9

VII. — Chien de 35 kilogrammes. — *Injection de peptone de Witte, 25 centigr. par kilogr.*

Crurale.	30 minutes.	Azote = 100. CO^2 = traces.	CO^2 = 5.8 O^2 = 3.7

Veine qui fournit le sang.	Durée du passage du sang dans l'aérotonomètre.	Composition centésimale du mélange gazeux de l'aérotonomètre. Avant.	Après.	Observations.
VIII. — Chien de 28 kilogrammes. — *Injection de peptone de Witte, 40 centigr. par kilogr.*				
Crurale.	30 minutes.	Azote = 100. CO^2 = traces.	CO^2 = 5.12 O^2 = 4.8	
Id.	30 minutes.	Azote = 100. CO^2 = traces.	CO^2 = 4.9 O^2 = 4.2	
Cœur droit.	30 minutes	Azote = 100. CO^2 = traces.	CO^2 = 6 O^2 = 3.8	
IX. — Chienne de 18 kilogrammes. — *Injection de peptone de Witte, 50 centigr. par kilogr.*				
Jugulaire.	30 minutes.	O^2 = 5. CO^2 = traces. Azote = 95.	CO^2 = 7.1 O^2 = 4.9	
Id.	30 minutes.	O^2 = 4. CO^2 = traces. Azote = le reste.	CO^2 = 6.28 O^2 = 4.7	
Id.	30 minutes.	Azote = 100. CO^2 = traces.	CO^2 = 6.24 O^2 = 4.4	
Cœur droit.	30 minutes.	Azote = 100. CO^2 = traces.	CO^2 = 8.88 O^2 = 1.9	L'animal agonise et meurt à la fin de l'expérience.

X. — Chien de 24 kilogrammes. — *Injection de peptone de Witte, 50 centigr. par kilogr.*

Jugulaire.	30 minutes.	$O^2 = 6.2$. CO^2 = traces. Azote = le reste.	$CO^2 = 6.41$ $O^2 = 4.8$	
Id.	30 minutes.	$O^2 = 4$. CO^2 = traces. Azote = le reste.	$CO^2 = 5.5$ $O^2 = 5$	
Id.	30 minutes	$O^2 = 9$. CO^2 = traces. Azote = le reste.	$CO^2 = 5.8$ $O^2 = 5.1$	
Cœur droit.	30 minutes.	CO^2 = traces. Azote = 100.	$CO^2 = 9.2$ $O^2 = 3.2$	L'animal agonise. Des caillots se forment.

XI. — Chien de 21 kilogrammes. — *Injection de peptone de Witte, 40 centigr. par kilogr.*

Cœur droit.	30 minutes.	$O^2 = 3.5$. CO^2 = traces. Azote = le reste.	$CO^2 = 7.1$ $O^2 = 3.7$	
Id.	30 minutes	$O^2 = 6.5$. CO^2 = traces. Azote = le reste.	$CO^2 = 7.5$ $O^2 = 3.05$	
Id.	30 minutes.	$O^2 = 4.5$. CO^2 = traces. Azote = le reste.	$CO^2 = 8.85$ $O^2 = 1.66$	Le chien agonise et meurt à la fin de l'expérience.

Veine qui fournit le sang.	Durée du passage du sang dans l'aérotonomètre.	Composition centésimale du mélange gazeux de l'aérotonomètre.		Observations.
		Avant.	Après.	
XII. — Chien de 21 kilogrammes. — *Injection de peptone de Witte, 40 centigr. par kilogr.*				
Crurale.	30 minutes.	$CO^2 = 5.$ $O^2 = 4.$ Azote = le reste.	$CO^2 = 7.2$ $O^2 = 2.5$	
Cœur droit.	30 minutes.	$CO^2 = 5.$ $O^2 = 3.5.$ Azote = le reste	$CO^2 = 5.6$ $O^2 = 3$	
Id.	30 minutes.	$CO^2 = 5.$ $O^2 = 2.$	$CO^2 = 8$ $O^2 = 1.2$	Le chien agonise.

L'injection de peptone faite dans le but de rendre le sang incoagulable présente de multiples inconvénients. Injectée à dose faible, la peptone ne suspend la coagulation que pendant un temps trop court. A dose suffisante, elle provoque chez le chien des contractions musculaires suivies de résolution, un ralentissement des mouvements respiratoires, une forte chute de la pression sanguine, et souvent l'animal meurt au bout de quelques heures. On se trouve, par suite, chez les animaux à sang peptoné, en présence de conditions qui s'éloignent de la normale. Comme on a pu le voir par l'examen des tableaux qui précèdent, dans un certain nombre de cas, l'animal agonisait pendant la circulation du sang dans l'aérotonomètre et mourait peu après la fin de l'expérience. Le sang était très foncé et l'analyse donnait une tension extrêmement élevée en acide carbonique (jusque 9 °/₀ d'une atmosphère), tandis que la tension de l'oxygène tombait très bas (1.2 °/₀ d'une atmosphère).

Si l'on prend la moyenne des chiffres obtenus en faisant abstraction des expériences où l'animal agonisait, on trouve que la tension de CO^2 dans le sang veineux d'animaux ayant reçu de la peptone est de *6* °/₀ d'une atmosphère, avec 4.5 comme minimum et 7.59 comme maximum; celle de l'oxygène est de *3.9* °/₀, avec 2.4 comme minimum et 5.2 comme maximum.

Strassburg (1) s'était demandé si la tension de CO^2 du sang veineux revenant des membres inférieurs était modifiée par le mélange du sang veineux revenant de l'abdomen, particulièrement du foie. Pour résoudre cette

(1) Strassburg, *Loc. cit.*

question, il déterminait la tension du gaz dans le sang veineux de la crurale et dans celui du cœur droit. Il ne trouva pas de différence.

Dans les expériences qui précèdent, j'ai déterminé la tension des gaz du sang veineux pris tantôt dans la crurale, tantôt dans la jugulaire, tantôt enfin dans le cœur droit.

Si l'on réunit tous les chiffres obtenus, on dresse le tableau suivant :

Nos des chiens en expérience.	Crurale.		Jugulaire.		Cœur droit.	
	CO^2	O^2	CO^2	O^2	CO^2	O^2
I	—	—	5.4	5.2	—	—
	—	—	5.2	—	—	—
	—	—	5.6	—	—	—
II	—	—	4.5	4.4	—	—
	—	—	4.8	4.7	—	—
	—	—	5	4	—	—
III	—	—	6.1	4.6	—	—
IV	6.85	4.13	—	—	—	—
V	7.4	3.4	—	—	5.9	4.3
VI	7.59	2.4	5.8	2.9	5.55	3.1
VII	5.8	3 7	—	—	—	—
VIII	5.12	4.8	—	—	6	3.8
	4.9	4.2	—	—	—	—
IX	—	—	7.1	4.9	—	—
	—	—	6.28	4.7	—	—
	—	—	6.24	4.4	—	—

Nos des chiens en expérience.	Crurale.		Jugulaire.		Cœur droit.	
	CO^2	O^2	CO^2	O^2	CO^2	O^2
X	—	—	6.41	4.8	—	—
	—	—	5.5	5	—	—
	—	—	5.8	5.1	—	—
XI.	—	—	—	—	7.1	3.7
	—	—	—	—	7.5	3.05
XII	7.2	2.5	—	—	5.6	3
Moyenne. .	6.4	3.59	5.75	4.53	6.27	3.49

La tension de CO^2 est le plus élevée dans la crurale. Elle est le plus basse dans la jugulaire.

La tension de l'oxygène est le plus élevée dans la jugulaire.

II. — *Tension des gaz du sang veineux chez les chiens ayant reçu une injection intraveineuse d'extrait aqueux de têtes de sangsues.*

L'extrait aqueux est préparé suivant le procédé décrit par Ledoux (1). La dose injectée est de trois à cinq têtes par kilogramme d'animal.

---

(1) Ledoux, *Recherches comparatives sur les substances principales qui suspendent la coagulation du sang.* (Travaux du laboratoire de physiologie de l'Université de Liége, t. V, p. 1.)

Veine qui fournit le sang.	Durée du passage du sang dans l'aérotonomètre.	Composition centésimale du mélange gazeux de l'aérotonomètre. Avant.	Après.	Observations.
I. — Chien de 18 kilogrammes. — *Injection de quatre têtes de sangsues par kilogr.*				
Jugulaire.	30 minutes.	Air atmosphér.	$CO^2 = 6.15$ $O^2 = 6.2$	L'équilibre de tension n'est pas atteint pour l'oxygène, l'aérotonomètre contenant de l'air atmosphérique.
II. — Chien de 15 kilogrammes. — *Injection de quatre têtes de sangsues par kilogr.*				
Cœur droit.	30 minutes.	$O^2 = 2.5$. CO^2 = traces. Azote = le reste.	$CO^2 = 6.37$ $O^2 = 3.22$	
Id.	30 minutes.	$O^2 = 6.5$. CO^2 = traces. Azote = le reste.	$CO^2 = 5.64$ $O^2 = 3.85$	
Id.	30 minutes.	$O^2 = 3$. CO^2 = traces. Azote = le reste.	$CO^2 = 5.7$ $O^2 = 4.5$	
Jugulaire.	30 minutes.	Azote = 100. CO^2 = traces.	$CO^2 = 4.88$ $O^2 = 4.3$	
Id.	30 minutes.	Azote = 100. CO^2 = traces.	$CO^2 = 7$ $O^2 = 3.5$	

Crurale.	30 minutes.	$CO^2 = 4.2$. $O^2 = 2.5$. Azote = le reste.	$CO^2 = 6$ $O^2 = 3.7$	
Id.	30 minutes.	$CO^2 = 5.8$. $O^2 = 4$. Azote = le reste.	$CO^2 = 6.8$ $O^2 = 2.8$	Le sang noircit fortement. La circulation dans les appareils est lente et difficile.
Jugulaire.	30 minutes.	$CO^2 = 6.7$. $O^2 = 3.1$. Azote = le reste.	$CO^2 = 5.8$ $O^2 = 4.2$	
Cœur droit.	30 minutes.	$CO^2 = 5.8$ $O^2 = 4.8$. Azote = le reste.	$CO^2 = 5.2$ $O^2 = 4$	

IV. — Chien de 25 kilogrammes. — *Injection de cinq têtes de sangsues par kilogr.*

Crurale.	30 minutes.	$CO^2 = 5$. $O^2 = 2.5$. Azote = le reste.	$CO^2 = 5.8$ $O^2 = 3.2$	
Jugulaire.	30 minutes.	$CO^2 = 4$. $O^2 = 1.5$. Azote = le reste.	$CO^2 = 6.3$ $O^2 = 3.1$	
Id.	30 minutes.	$CO^2 = 5$. $O^2 = 3$. Azote = le reste.	$CO^2 = 6.2$ $O^2 = 3.8$	
Cœur droit.	30 minutes.	$CO^2 = 3$ $O^2 = 4.2$. Azote = le reste.	$CO^2 = 6.1$ $O^2 = 3.25$	
Crurale.	30 minutes.	Azote = 100. CO^2 = traces.	$CO^2 = 5.7$ $O^2 = 3.4$	

Veine qui fournit le sang.	Durée du passage du sang dans l'aérotonomètre.	Composition centésimale du mélange gazeux de l'aérotonomètre.		Observations.
		Avant.	Après.	
V. — Chien de 20 kilogrammes. — *Injection de quatre têtes de sangsues par kilogr.*				
Crurale.	30 minutes.	$CO^2 = 6.$ $O^2 = 3.$ Azote = le reste.	$CO^2 = 7.1$ $O^2 = 2.9$	
Jugulaire.	30 minutes.	$CO^2 = 6.$ $O^2 = 3.$ Azote = le reste.	$CO^2 = 6.2$ $O^2 = 4.3$	
Cœur droit.	30 minutes.	$CO^2 = 6.$ $O^2 = 3.$ Azote = le reste.	$CO^2 = 5.9$ $O^2 = 3.7$	

L'injection intraveineuse d'extrait aqueux de têtes de sangsues n'altère pas, comme le fait celle de propeptone, l'état physiologique de l'animal en expérience. La respiration reste normale, la pression sanguine n'est que peu influencée, et jamais l'animal ne meurt du fait de l'injection. A dose suffisante, l'incoagulabilité du sang persiste très longtemps.

La moyenne de la tension de CO^2 est de *6.04* °/₀ d'une atmosphère, avec 4.8 comme minimum et 7.1 comme maximum; celle de l'oxygène est de *3.56* °/₀, avec 2.8 comme minimum et 4.3 comme maximum.

La tension des gaz dans le sang de la crurale, de la jugulaire et du cœur droit se répartit de la façon suivante :

Nos des chiens en expérience.	Crurale.		Jugulaire.		Cœur droit.	
	CO^2	O^2	CO^2	O^2	CO^2	O^2
I	—	—	6.15	—	—	—
II	—	—	4.88	4.3	6.37	3.22
	—	—	7	3.5	5.64	3.85
	—	—	—	—	5.7	4.5
III.	6	3.7	5.8	4.2	5.2	4
	6.8	2.8	—	—	—	—
IV.	5.8	3.2	6.2	3.8	6.1	3.25
	5.7	3.4	6.3	3.1	—	—
V	7.1	2.9	6.2	4.3	5.9	3.7
Moyenne. .	6.28	3.2	6.07	3.86	5.84	3.63

Ici, comme après injection de propeptone, la tension de CO^2 est légèrement plus forte dans le sang de la

crurale que dans celui de la jugulaire et que dans celui du cœur droit. La tension de l'oxygène est légèrement plus faible.

III. — *Tension des gaz du sang veineux chez les chiens à sang défibriné.*

Le sang est rendu incoagulable par défibrination totale. L'état physiologique de l'animal ne paraît guère influencé par cette opération.

L'incoagulabilité du sang dure pendant plusieurs heures.

Veine qui fournit le sang.	Durée du passage du sang dans l'aérotonomètre.	Composition centésimale du mélange gazeux de l'aérotonomètre.	
		Avant.	Après.
I. — Chien de 12 kilogrammes. — *Sang défibriné.*			
Cœur droit.	30 minutes.	$CO^2 = 7.5$. $O^2 = 5.5$. Azote = le reste.	$CO^2 = 4.6$ $O^2 = 4.36$
Id.	30 minutes.	$CO^2 = 3$. $O^2 = 2$. Azote = le reste.	$CO^2 = 4.6$ $O^2 = 3.4$
Id.	30 minutes.	$CO^2 = 6$. $O^2 = 5$. Azote = le reste.	$CO^2 = 4.76$ $O^2 = 3.9$
II. — Chien de 23 kilogrammes. — *Sang défibriné.*			
Jugulaire.	30 minutes.	$CO^2 = 3.5$. $O^2 = 3$. Azote = le reste.	$CO^2 = 6.2$ $O^2 = 3.4$
Id.	30 minutes.	$CO^2 = 8$. $O^2 = 7$. Azote = le reste.	$CO^2 = 6.2$ $O^2 = 2.98$

Veine qui fournit le sang.	Durée du passage du sang dans l'aérotonomètre.	Composition centésimale du mélange gazeux de l'aérotonomètre.	
		Avant.	Après.
Jugulaire.	30 minutes.	Azote = 100. CO^2 = traces.	CO^2 = 6.2 O^2 = 2.94
Crurale.	30 minutes.	CO^2 = 5.5 O^2 = 3.4. Azote = le reste.	CO^2 = 6.95 O^2 = 2.5
Cœur droit.	30 minutes.	CO^2 = 5.8. O^2 = 4.9. Azote = le reste.	CO^2 = 6.6 O^2 = 2.76
III. — Chien de 33 kilogrammes. — *Sang défibriné.*			
Crurale.	30 minutes.	CO^2 = 4.8. O^2 = 4. Azote = le reste.	CO^2 = 5.8 O^2 = 3.77
Id.	30 minutes.	CO^2 = 7.1. O^2 = 7. Azote = le reste.	CO^2 = 4.9 O^2 = 3.19
Id.	30 minutes.	CO^2 = 2.5. O^2 = 2. Azote = le reste.	CO^2 = 6.19 O^2 = 3
Jugulaire.	30 minutes.	CO^2 = 4.1. O^2 = 2.5. Azote = le reste.	CO^2 = 5.73 O^2 = 3.37
Cœur droit.	30 minutes.	CO^2 = 6.5. O^2 = 4. Azote = le reste.	CO^2 = 5.1 O^2 = 3.75
IV. — Chienne de 19 kilogrammes. — *Sang défibriné.*			
Crurale.	30 minutes.	CO^2 = 5.5. O^2 = 3.8. Azote = le reste.	CO^2 = 6.4 O^2 = 3.7
Jugulaire.	30 minutes.	CO^2 = 6.1. O^2 = 4. Azote = le reste.	CO^2 = 5.42 O^2 = 3.8
Cœur droit.	30 minutes.	CO^2 = 7.5. O^2 = 5. Azote = le reste.	CO^2 = 6.5 O^2 = 3

Veine qui fournit le sang.	Durée du passage du sang dans l'aérotonomètre.	Composition centésimale du mélange gazeux de l'aérotonomètre.	
		Avant.	Après.
Cœur droit.	30 minutes.	$CO^2 = 6.$ $O^2 = 4.$ Azote = le reste.	$CO^2 = 6.45$ $O^2 = 3.22$
Id.	30 minutes.	$CO^2 = 3.5.$ $O^2 = 2.$	$CO^2 = 6.29$ $C^2 = 3.3.$

Après défibrination totale, la tension moyenne de CO^2 du sang veineux du chien est de *6.2* °/₀ d'une atmosphère, avec 4.6 comme minimum et 6.95 comme maximum ; celle de l'oxygène est de *3.33* °/₀, avec 2.4 comme minimum et 4.3 comme maximum.

La répartition des tensions dans la crurale jugulaire et le cœur droit est la suivante :

Nos des chiens en expérience.	Crurale.		Jugulaire.		Cœur droit.	
	CO^2	O^2	CO^2	O^2	CO^2	O^2
I	— — —	— — —	— — —	— — —	4.6 4.6 4.76	4.36 3.4 3.9
II	6.95 — —	2.5 — —	6.2 6.2 6.2	3.4 2.98 2.94	6.6 — —	2.76 — —
III.	5.8 4.9 6.19	3.77 3.17 3	5.73 — —	3.37 — —	5.1 — —	3.75 — —
IV.	6.4 — —	3.7 — —	5.42 — —	3.8 — —	6.5 6.45 6.29	3 3.22 3.3
Moyenne. .	6.05	3.23	5.95	3.3	5.61	3.46

La tension de CO^2 est le plus élevée dans la crurale; celle de l'oxygène y est le plus basse.

IV. — *Conclusions.*

1. Chez les chiens ayant reçu en injection intraveineuse une solution de peptone de Witte ou de l'extrait aqueux de têtes de sangsues, ou dont le sang a subi la défibrination totale, la tension de CO^2 est en moyenne *6* °/₀ d'une atmosphère, celle de l'oxygène *3.6* °/₀. Ces valeurs sont un peu supérieures à celles qu'avaient trouvées les élèves de Pflüger.

2. La tension des gaz du sang veineux varie dans d'assez larges limites d'un animal à l'autre et d'un moment à l'autre chez le même animal.

3. Chez les chiens complètement immobilisés et plongés dans la narcose, la tension de CO^2 est légèrement plus forte, celle de l'oxygène légèrement plus faible dans le sang veineux des membres inférieurs que dans celui de la jugulaire et que dans celui du cœur droit.

4. Dans le sang veineux agonique, la tension de CO^2 atteint jusque 9 °/₀ d'une atmosphère, tandis que celle de l'oxygène tombe jusque 1.2 °/₀ d'une atmosphère.

Travail de l'Institut de physiologie de l'Université de Liége.

Influence de la pression sur la décharge électrique dans les gaz; par Alex. de Hemptinne.

Paschen (1), Wolf (2) et Orgler (3) ont étudié l'influence de la pression sur la décharge électrique dans les gaz; le premier a observé cette influence pour les pressions

(1) *Ann. de Wiedemann,* 1887, t. XXXVII, p. 69.
(2) *Ann. de Wiedemann,* 1889, t. XXXVII, p. 306.
(3) *Ann. de Drude,* 1900, t. I, p. 159.

inférieures à la pression atmosphérique, jusqu'à 20 millimètres; le second, pour les pressions supérieures, jusqu'à 9 atmosphères environ. Jusqu'à présent, à notre connaissance, on n'a jamais fait de recherches à des pressions plus élevées; nous nous sommes proposé de combler cette lacune, en opérant jusqu'à 80 atmosphères.

Méthode.

La difficulté expérimentale réside principalement dans la résistance que l'appareil doit offrir à la pression du gaz; de plus, une partie, tout au moins, de l'appareil doit être en verre, afin de pouvoir constater le passage de l'étincelle; enfin, les électrodes doivent être isolées. Lorsqu'on opère à des pressions qui ne sont pas supérieures à 9 atmosphères, ces conditions peuvent être réalisées par un appareil comme celui utilisé par Wolf; pour des pressions très élevées, un appareil suffisamment résistant et étanche serait sans doute difficile à construire et dangereux à employer. Avant de tenter de vaincre ces difficultés, nous avons voulu essayer si, en employant une autre méthode que celle de Wolf, on ne pouvait arriver plus simplement à faire des expériences d'un degré d'exactitude suffisant pour se rendre compte de la marche des phénomènes.

Nous avons utilisé un tube en verre très épais T, comme ceux dont on se sert dans l'étude de la compressibilité des gaz au moyen de la machine de Cailletet; en *a* et *b* se trouvent soudés deux fils de platine très fins, de $0^{mm},2$ de diamètre environ et dont les extrémités sont également séparées par un très petit intervalle. La

plupart des tubes qui se vendent dans le commerce ont un défaut : les fils sont placés en face l'un de l'autre en *b* et *c*; lorsque la résistance électrique croît à l'intérieur du tube, par suite de l'augmentation de la pression du gaz, l'étincelle passe à l'extérieur de *b* en *c*. Pour éviter cet inconvénient, nous avons fait construire un

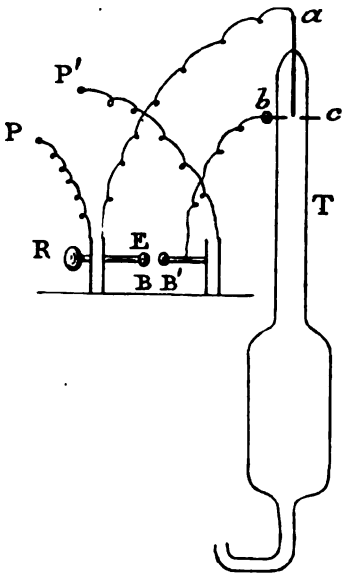


Fig. 1.

tube avec des fils soudés en *a* et *b*. Si le fil *a* est assez long, on ne doit plus craindre d'étincelle extérieure. *a* et *b* sont reliés au moyen de fils aux bornes d'un micromètre à étincelles; la distance explosive E entre les boules B et B′ peut être aisément augmentée ou diminuée d'une quantité connue, en tournant à la roue graduée R;

les bornes du micromètre sont également reliées aux pôles P et P′ d'une bobine de Ruhmkorff. Les boules en cuivre B et B′ ont 1 centimètre de diamètre; d'après les travaux de Thomson, Mascart et Baille, on connaît le potentiel pour lequel la décharge a lieu pour une distance déterminée de ces boules.

Le tube T étant rempli du gaz bien sec, on le comprime à la pression de 10 atmosphères, on lance un courant très court dans la bobine, une étincelle jaillit en E ou entre *a* et *b*, suivant que la résistance au passage est plus grande de l'un ou de l'autre côté. Supposons que l'étincelle jaillisse en E, augmentons la distance explosive d'une petite quantité, $0^{mm},05$, lançons une nouvelle étincelle, et augmentons ainsi successivement la distance explosive jusqu'au moment où l'étincelle éclate entre *a* et *b*; diminuons ensuite graduellement la distance explosive entre B et B′ jusqu'à ce que l'étincelle éclate de nouveau entre B et B′, et prenons la moyenne des deux distances ainsi obtenues. Il est prudent d'opérer de cette manière, afin d'éliminer autant que possible l'erreur provenant de l'influence du passage d'une étincelle sur la suivante; pour le même motif, il est encore prudent d'attendre quelque temps après le passage de chaque étincelle et de nettoyer souvent la surface des boules.

Ayant ainsi approximativement la distance pour laquelle l'étincelle jaillit en même temps en E et entre *a* et *b*, on peut en déduire, au moyen des chiffres donnés par Thomson, Mascart et Baille, ou en interpolant ces chiffres, le potentiel de décharge entre les fils *a* et *b* pour une pression déterminée. On ne doit évidemment pas se faire illusion sur la rigueur de cette méthode, mais on verra pourtant, d'après les

résultats, que l'on peut se rendre compte, d'une manière satisfaisante, de la marche des phénomènes.

L'étincelle jaillit parfois en même temps en E et entre *a* et *b*; cela arrive lorsque le potentiel entre *a* et *b* et en E n'est pas très différent. Cela peut pourtant arriver pour une différence assez grande, si le courant fourni par la bobine est fort : l'électricité qui est alors en excès ne peut s'écouler assez vite d'un côté, et s'écoule en même temps de l'autre. Pour ce motif, il est bon d'employer des courants aussi faibles que possible; cela est aussi nécessaire pour éviter l'échauffement des boules, ou celui des fils, ce qui amènerait la rupture du tube.

Dans ses expériences, Wolf a employé la décharge de l'électricité statique; nous utilisons ici l'électricité dynamique. D'après les travaux de Swyngedauw (1), cela n'offre pas d'inconvénients; en effet, il conclut de ses expériences que, comme on l'a généralement admis jusqu'à présent, le potentiel statique est égal au potentiel dynamique.

Nous n'avons généralement expérimenté que jusqu'à 50 atmosphères, de crainte de briser le tube; dans une seconde expérience sur l'hydrogène, nous avons poussé la pression jusqu'à 80 atmosphères; nous n'avons pu faire qu'une seule détermination à cette pression, le tube s'étant brisé à la seconde.

La décharge a lieu d'une part entre des fils, — on pourrait presque dire des pointes, — d'autre part entre des boules. N'y a-t-il pas là encore une nouvelle source d'erreurs? Afin de le vérifier, nous avons remplacé les boules

---

(1) *Comptes rendus*, t. CXXI, p. 195.

par des fils de même diamètre que ceux du tube, puis mesuré la distance des points correspondant au potentiel nécessaire pour les différentes pressions, et, enfin, comparé le potentiel de ces distances dans l'air à celui entre les boules également dans l'air. Nous avons obtenu des chiffres se rapprochant tellement de ceux obtenus par la méthode directe, que nous nous en sommes tenu à l'usage des boules.

Le tableau suivant résume les résultats des expériences; les valeurs obtenues sont la moyenne de trois ou d'un plus grand nombre de déterminations.

Les chiffres du tableau expriment les potentiels de décharge.

POTENTIELS ET EXPLOSIFS.

Pression en atmosphères.	Hydrogène.	Oxygène.	Azote	Anhydride carbonique.
10	924	1140	1200	1814
20	1402	1845	2025	3119
30	1871	2825	2825	4129
40	2330	3750	3864	5298
50	3027	4824	5027	6442
60	3630	—	5649	—
80	4587	—	—	—

La figure 2 donne le graphique de l'influence de la

pression sur la décharge électrique; les pressions sont portées en ordonnées, les potentiels en abscisses.

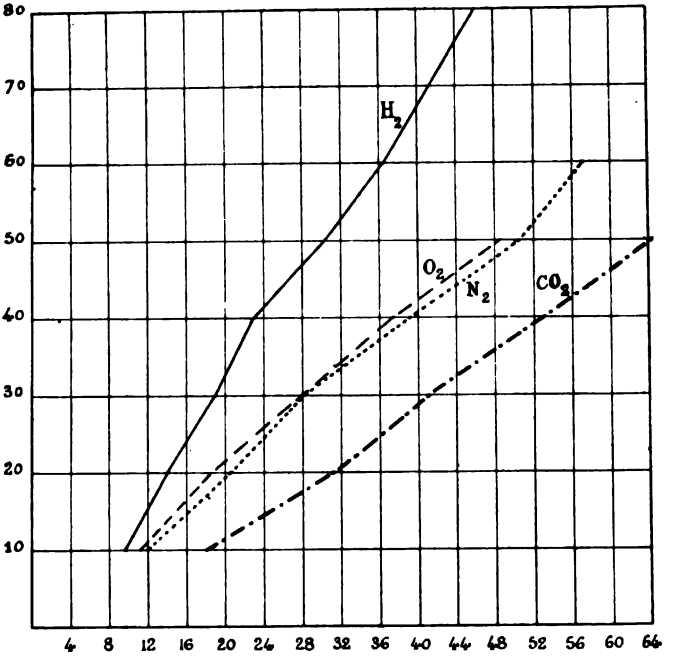


Fig. 2.

D'après la figure, on voit que les lignes qui représentent la variation de la tension électrique en fonction de la pression, sont approximativement des droites; les écarts sont certainement dus aux erreurs d'expériences nécessairement grandes pour un phénomène aussi capricieux que celui de la décharge électrique.

Le graphique des expériences de Wolf, jusqu'à la pression de 7 à 8 atmosphères, a un aspect analogue au

présent. L'inclinaison de la ligne de l'hydrogène est, comme dans le nôtre, sensiblement moindre; l'inclinaison des lignes de l'oxygène, de l'azote et de l'anhydride carbonique diffère plus que dans notre graphique, mais cette différence n'est pas très grande; c'est surtout la ligne de l'azote qui diffère : dans le graphique de Wolf, elle est plus inclinée et coupe celle de l'oxygène et de l'anhydride carbonique.

Si, comme Wolf, nous appelons y la force électrique correspondant à une pression de x atmosphères, nous aurons la relation générale $y = Ax + B$.

On trouve ainsi pour les différents gaz :

Hydrogène	$y = 48\,x + 446$
Oxygène	$y = 70\,x + 435$
Azote	$y = 80\,x + 400$
Anhydride carbonique	$y = 120\,x + 509.$

Soit L le chemin moyen des molécules, nous pouvons former le tableau suivant :

Gaz	A	L	Produit A × L
Hydrogène	48	186×10^{-7}	8928.10^{-7}
Oxygène	70	106×10^{-7}	9420.10^{-7}
Azote	80	99×10^{-7}	7920.10^{-7}
Anhydride carbonique .	120	68×10^{-7}	8160.10^{-7}

Le produit du chemin moyen des molécules par la constante A, qui représente l'accroissement du potentiel par atmosphère de pression, est approximativement constant.

Wolf obtient un tableau analogue pour l'hydrogène, l'azote et l'oxygène; pour l'anhydride carbonique, le produit est sensiblement moindre. En général, il est d'ailleurs prudent de ne pas trop se fier aux chiffres que l'on

obtient pour ce gaz. En effet, l'étincelle décompose l'anhydride carbonique : on est donc exposé à opérer sur un produit impur; de plus, aux pressions élevées, la compressibilité du gaz s'écarte sensiblement de la loi de Boyle; par suite, le chemin moyen des molécules varie moins régulièrement avec la pression et doit même décroître plus rapidement que pour les gaz dont la compressibilité s'écarte moins de la loi de Boyle. Pour ce motif, si la tension électrique variait régulièrement avec le chemin moyen des molécules, la courbe qui représente la façon dont ce gaz se comporte, devrait, à mesure que la pression s'élève, s'incliner de plus en plus. Nous obtenons au contraire une droite; la loi n'est donc pas applicable à l'anhydride carbonique, elle ne s'applique avec une approximation suffisante qu'aux gaz simples.

—

Sur l'absence de chromogènes dans les cellules des betteraves; par Jean Krutwig, professeur à l'Université de Liége.

Le travail que j'ai l'honneur de présenter à l'Académie a été inspiré par les lignes suivantes, extraites de l'excellent traité sur la fabrication du sucre de Stohmann, anciennement professeur à l'Université de Leipzig (1).

« Le jus renfermé dans les cellules des betteraves » intactes est incolore. Dès qu'il arrive au contact de » l'air, il devient gris ou rosé et la coloration fonce de » plus en plus jusqu'au brun-noir. Si donc la cellule ne » renferme pas une matière colorante, elle contient pour- » tant une substance engendrant une semblable matière, » c'est-à-dire un chromogène qui, *au contact de l'air*, se

(1) STOHMANN, *Zuckerfabrikation*. Berlin, Parey.

» change en matière colorante. Ce produit s'accumule au
» cours de la fabrication et peut être éliminé en partie,
» mais jamais complètement. De plus, au fur et à mesure
» que le jus est concentré par évaporation, la matière
» colorante l'est également et il en résulte un produit
» final presque noir : la mélasse. »

De nombreux essais entrepris en collaboration d'un de mes élèves, M. Poncelet, candidat ingénieur, ont eu pour but de vérifier, expérimentalement, l'exactitude de l'hypothèse du savant professeur de Leipzig.

Les chromogènes, d'après M. O. Witt, sont de nature très variée. Ils renferment différents radicaux, dits chromophores, et donnent, par l'introduction de groupes acides ou basiques dans la molécule, naissance à des matières colorantes. Ainsi l'azobenzène $C^6H^5N = NC^6H^5$, contenant le groupe chromophore $— N = N —$, est un produit rouge orangé, mais non colorant. Si nous introduisons dans la molécule le groupe NH^2 ou OH, elle se transforme en amido-azobenzène $C^6H^5N = NC^6H^4NH^2$ ou en oxyazobenzène $C^6H^4N = NC^6O^4OH$, c'est-à-dire en véritables matières colorantes.

Mais on appelle aussi chromogènes les substances telles que les leucobases, qui elles-mêmes sont incolores, mais qui, au contact de l'air ou d'une source d'oxygène, se transforment en matières colorantes. Il suffit de citer l'indigo blanc, le bleu de méthylène, la safranine, les dérivés du triphénylméthane.

Stohmann, en parlant de l'action de l'air sur le jus, range évidemment les chromogènes contenus dans celui-ci, dans cette dernière catégorie.

Les expériences suivantes ne semblent pas confirmer cette manière de voir.

Première série d'expériences.

Des betteraves, découpées en lamelles (cossettes), ont été introduites dans des flacons en verre à trois tubulures dont la tubulure inférieure servait à l'amenée d'oxygène.

Au bout de quelques semaines apparaissait une légère coloration brune, due à la formation d'un précipité brun se déposant sur les lamelles.

Comme ce précipité pouvait résulter d'une décomposition (par fermentation), nous avons répété les essais précédents en présence de formol. Le résultat a été le même.

En plongeant les lamelles dans de l'eau à 15°, le précipité brun se forme après deux jours, et après deux heures en les trempant dans de l'eau à 85°. Le produit qui se dépose en faible quantité n'est pas une matière colorante; il se forme visiblement aux dépens des matières constituant la région des rayons médullaires.

Deuxième série d'expériences.

De nombreux travaux ont démontré depuis longtemps que le sucre saccharose en solution s'intervertit peu à peu sous l'influence de la chaleur.

Or le jus des betteraves se trouve, au cours de la fabrication, en contact, d'abord avec les parois métalliques des appareils de chauffage et ensuite avec beaucoup de matières pouvant favoriser l'interversion et provoquer des décompositions ultérieures plus profondes, donnant lieu à la formation de matières colorantes ou colorées.

Nous avons chauffé des solutions de sucre saccharose pur à 85° pendant six heures dans des vases en verre,

en métal et en présence de lamelles de zinc, de cuivre et de fer.

Aucune coloration ne s'est manifestée.

Il n'en est plus de même lorsqu'on ajoute au liquide quelques centièmes de bases alcalines ou alcalino-terreuses. Une coloration jaune apparait au bout d'un temps relativement court et le liquide devient de plus en plus foncé si on l'additionne préalablement de lévulose ou de dextrose.

Troisième série d'expériences.

Ce dernier essai m'a suggéré l'idée que les colorations brunes, produites au cours de la fabrication, pouvaient être provoquées par des réactions chimiques résultant de l'action des bases sur le sucre interverti et non par l'action de l'air sur une substance chromogène.

Nous avons contrôlé cette hypothèse expérimentalement en mettant en contact des solutions de concentrations les plus variées de lévulose, de dextrose et aussi de raffinose, avec les bases alcalines et alcalino-terreuses.

La coloration, jaune ou brune suivant la concentration, apparait après quelques minutes de chauffage. Cette action des bases sur les solutions de sucre glucose, lévulose, sucre interverti, est connue depuis bien longtemps. Nous trouvons à ce sujet de précieux renseignements dans le bel ouvrage de M. Lippmann : *Die Chemie der Zuckerarten*.

« 1° Une solution de glucose, additionnée de NaOH » ou de KOH, chauffée de 60°-70°, se colore en brun; » chauffée à l'ébullition, il y a destruction profonde avec » formation d'acide glucique, saccharumique et absorp-

» tion d'oxygène. Même décomposition avec les bases
» alcalino-terreuses;

» 2° La lévulose se comporte d'une manière analogue.
» Les bases alcalines et alcalino-terreuses la décomposent
» déjà à froid, surtout par une exposition à la lumière;
» à chaud, il y a destruction complète;

» 3° Le sucre interverti, composé des deux précé-
» dents, ne résiste pas à son tour à l'action des bases et
» se convertit rapidement en une masse brun-noir
» ressemblant à la mélasse. »

Ces renseignements nous ont guidé dans la préparation d'un liquide que nous appellerons artificiel et qui a la plus grande analogie avec le produit industriel : la mélasse.

A cet effet, nous avons évaporé vers 100°, dans un vide partiel et jusqu'à consistance sirupeuse, un mélange composé de

Eau	50 cm.
Saccharose	50 gr.
Lévulose	1 gr.
Glucose	1 gr.
Raffinose	0gr,50
CaO	1
K^2SO^4	0.5
KCl	0.5

Par la viscosité, la couleur et l'odeur surtout, le produit ressemble à s'y méprendre à la mélasse industrielle.

Des essais de teinture faits sur soie, après mordançage par le tanin, et aussi sur laine et coton, m'ont démontré que les solutions de mélasse industrielle ou artificielle possèdent à un bien faible degré les propriétés tinctoriales d'une vraie matière colorante.

Conclusions.

Si nous nous permettons d'écarter l'hypothèse de Stohmann, il nous reste cependant à chercher une explication au sujet de la nature des liquides brun foncé, produits de décomposition des sucres monoses.

Les remarquables travaux de M. Spring sur la diffusion de la lumière par les solutions, sur la réalisation d'un liquide optiquement vide, publiés dans les *Bulletins* de l'Académie, me paraissent fournir la solution du problème.

M. Spring a bien voulu soumettre à un examen optique deux solutions, l'une de mélasse industrielle, l'autre préparée d'après la recette indiquée plus haut. Qu'il veuille bien agréer mes vifs remerciements pour sa grande obligeance.

Les solutions, fortement diluées, étaient contenues dans de petits matras en verre et exposées à la lumière de l'arc voltaïque (110 volts et 12 ampères) d'une lampe Duboscq; un système de lentilles concentrait la lumière en un cône dont le sommet se trouve au centre du matras. Les deux solutions, bien limpides, montraient dans ces conditions un cône intense de couleur bleuâtre. Elles étaient donc incomplètement transparentes et appartiennent à la classe des solutions non électrolytes, c'est-à-dire colloïdales.

M. Spring explique de semblables solutions comme suit :

« Elles produisent la diffusion de la lumière, quel que » soit l'état de la concentration. Elles ne sont donc » jamais des milieux complètement homogènes. Les

» essais qui ont été faits pour connaître la grandeur
» moléculaire des colloïdes ont fait voir que ceux-ci
» sont toujours des complexes moléculaires plus ou
» moins grands qui ne sont pas en combinaison intime
» avec le dissolvant. La lumière peut donc se réfléchir
» sur ces molécules comme sur des particules en suspen-
» sion et produire un éclairage latéral du liquide. »

Les molécules de ces substances colloïdes, résultant de la juxtaposition d'un certain nombre de molécules plus simples, se trouvant donc à l'état particulaire, il est aisé de comprendre la cause qui permet la clarification ou plutôt la filtration de quelques-unes de leurs solutions (jus, mélasses, etc.) sur le noir animal.

Liége. Laboratoire de chimie appliquée de l'Université.

OUVRAGES PRÉSENTÉS.

Errera (*L.*). Sur une bactérie de grandes dimensions : *Spirillum colossus*. Bruxelles, 1902; in-8° (11 p.).

Meunier (*Fernand*). Un nouveau Cicadaea du Kiméridgien de Montsech (Espagne). Barcelone, 1902; extr. in-4° (6 p. et 1 pl.).

Pâque (*E.*). Flore analytique et descriptive des provinces de Namur et de Luxembourg (plantes indigènes et cultivées); ouvrage illustré de 341 figures. Namur, 1902; in-8° (XXXII-594 p.).

Lecointe (*G.*). Annuaire astronomique de l'Observatoire royal de Belgique. 1903; in-12.

Zunz (*Dr E.*). Contribution à l'étude de la digestion peptique et gastrique des substances albuminoïdes. Bruxelles, 1902; extr. in-8° (13 p.).

Zunz (*Dr E.*). L'Association pour l'encouragement des recherches scientifiques en Belgique. Bruxelles, 1902; extr. in-8° (8 p.).

Pottiez (*Charles*). Sur une nouvelle espèce de Mucédinée simple, la *Copsellosporum calvillae aestivalis*. Anvers, 1902; extr. in-8° (7 p., fig.).

La Cellule, recueil de cytologie et d'histoire générale, tome XIX, 2d fascicule. 1902.

Bruxelles. *Société d'anthropologie*. Bulletins et Mémoires, tome XVIII. 1899-1900.

Musée du Congo. Annales de botanique, 3e série : « Reliquiae Dewevreanae », fascicule 2; 4e série : Flore du Katanga, par Em. De Wildeman, fascicules 1 et 2; in-4°.

État Indépendant du Congo. Publications : Mission scientifique du Ka-Tanga (Charles Lemaire), 16e mémoire. 1902; in-4°.

Allemagne et Autriche-Hongrie.

Kölliker (*A.*). Ueber die oberflächlichen Nervenkerne im Marke der Vögel und Reptilien. Leipzig, 1902; extr. in-8° (60 p.).

Abderhalden (*Emile*). Ueber den Einfluss des Hohenklimas auf die Zusammensetzung des Blutes. Munich, 1902; in-8° (70 p.).

Hambourg. *Handels-statistisches Bureau*. Tabelarische Uebersichten. 1901; in-4°.

Berlin. *K. preuss. geol. Landesanstalt*. Jahrbuch, 1900.

Carlsruhe. *Naturwissenschaftlicher Verein*. Verhandlungen, XV. Band. 1901-1902.

Stuttgart. *Verein für vaterländische Naturkunde*. Jahreshefte, 58. Jahrgang. 1902.

Prague. *K. K. Sternwarte*. Beobachtungen im Jahre 1901; in-4°.

Charlottenbourg. *Physikalische-technische Reichsanstalt*. Die Thätigkeit im Jahre 1901.

Giessen. *Oberhessische Gesellschaft für Natur- und Heilkunde*, 33. Bericht, 1899-1902.

DARMSTADT. *Verein für Erdkunde und Geologie.* Notizblatt, 22. Heft. 1901.

CASSEL. *Verein für Naturkunde.* Abhandlungen, 47. 1901-1902.

AMÉRIQUE.

Fessenden (*Reginald*). Recent progress in practical and experimental electricity. Washington, 1901; in-8° (12 p.).

Gallegos (*José*). Magnetismo universal o sea la mecánica del éter, que evolucionando eternamente, encierra todas las leyes fisicas; y produce la variada forma de los cuerpos naturales. Guatemala, 1902; in-8° (24 p.).

FRANCE.

Albert de Monaco (*S. A. Mgr le prince*). Résultats des campagnes scientifiques accomplies sur son yacht, fascicule XXI : Holothuries provenant des campagnes de la *Princesse Alice* (1892-1897). Monaco, 1902; in-4°.

— Notes de géographie biologique marine. Communication faite au VIIe Congrès international de géographie, à Berlin, en 1899. Berlin, 1900; extr. in-8° (11 p.).

— Sur la troisième campagne de la *Princesse Alice II*. Paris, 1902; extr. in-4° (4 p.).

— Visite aux établissements scientifiques de Bordeaux. Monaco, 1902; in-4° (2 p.).

Gaudry (*Albert*). Jubilé de M. Albert Gaudry, 9 mars 1902. Paris, 1902; in-8° (80 p.).

1851-1901. Cinquantenaire scientifique de M. Berthelot, 24 novembre 1901. Paris, 1902; in-4° (186 p., portrait).

Laurent (*H.*). Sur les principes fondamentaux de la théorie des nombres et de la géométrie. Paris, 1902; pet. in-8° (68 p.).

Niedelein (*Gustave*). Ressources végétales des colonies françaises représentées dans les collections de « l'Office colonial » du Ministère des Colonies. Paris, 1902; in-4° (XVI-160 p.).

Jacquemin (*G.*). L'amélioration des vins, des cidres et des hydromels par les levures sélectionnées de l'Institut La Claire. Nancy, 1901; in-18 (38 p.).

— Travaux du laboratoire de recherches scientifiques et industrielles. Nancy, 1901; in-8° (48 p.).

Hamy (*E.-T.*). Mecia de viladestes. Cartographe juif majorcain du commencement du XV° siècle. Paris, 1902; extr. in-8° (5 p.).

Bordeaux. *Société d'anatomie et de physiologie.* Bulletins, tome XXII, 1901.

Le Havre. *Société d'études diverses.* L'Abeille havraise. Recueil d'œuvres couronnées, 1895-1900. 1901.

—

Grande-Bretagne et colonies britanniques.

Reid (*E. Waymouth*). On intestinal absorption especially on the absorption of serum, peptone and glucose. Londres, 1900; in-4° (88 p.).

— Transport of fluid by certain Epithelia. Londres, 1901; extr. in-8° (10 p. et fig.).

— Intestinal absorption of maltose. Londres, 1901; extr. in-8° (9 p.).

— Gelatine filters. Londres, 1901; extr. in-8° (13 p.).

— Intestinal absorption of solutions. Londres, 1901; extr. in-8° (16 p.).

Ottawa. *Geological Survey of Canada.* Catalogue of the marine invertebrata of Eastern Canada (J.-F. Whiteaves). 1901. — Rapport annuel. 1898.

Londres. *Royal Society.* Reports to the Evolution Committee, I. 1902.

Greenwich. *Royal Observatory.* Magnetical, astronomical and meteorological Observations. Results. 1899.

Edimbourg. *Royal Observatory.* Annals, volume I. 1902; in-4°.

Le Cap. *Royal Observatory.* Results astronomical observations 1877 and 1878-1879.

— Results of meridian observations of stars 1896-1897, 1898-1899.

Adresse au ROI, PROTECTEUR DE L'ACADÉMIE, à l'occasion de la mort de S. M. Marie-Henriette, Reine des Belges, décédée à Spa le 19 septembre 1902.

SIRE,

Le monde des sciences, des lettres et des arts se sent douloureusement frappé, avec le pays tout entier, par la mort d'une Reine bien-aimée.

L'Académie royale de Belgique ne saurait se souvenir sans émotion que, dans diverses circonstances, S. M. la Reine s'est plu à rappeler que c'est à son aïeule, l'Impératrice Marie-Thérèse, que l'Académie doit son existence.

Plusieurs fois, Elle a daigné honorer de sa Présence nos séances solennelles, notamment cette mémorable séance pour l'Inauguration, par Votre Majesté et toute la Famille Royale, le 15 décembre 1877, de l'édifice que, d'accord avec Votre

Gouvernement, Vous assigniez désormais aux Académies comme Palais distinctif, exclusivement affecté à leur service.

Nous conserverons précieusement, Sire, le souvenir de ces hautes marques de bienveillance; elles nous rappelleront une Souveraine aimant et comprenant les arts, d'une haute élévation de pensées et douée de tous les dons du cœur.

L'Académie, unissant en ce moment douloureux pour Votre Majesté, le nom de son Illustre Fondatrice à celui d'une Reine que la Belgique pleure avec Vous, prie son Auguste Protecteur de recevoir l'expression de ses sentiments de vives et profondes condoléances.

Nous sommes, avec le plus profond respect, Sire, de Votre Majesté,

les très humbles et très respectueux serviteurs.

Le Secrétaire perpétuel, CHEV. EDM. MARCHAL.

Le Président de l'Académie, ÉD. VAN BENEDEN.

Bruxelles, le 23 septembre 1902.

ACADÉMIE ROYALE DE BELGIQUE

BULLETIN

DE LA

CLASSE DES SCIENCES

1902. — Nos 9-10.

CLASSE DES SCIENCES.

Séance du 11 octobre 1902.

M. Éd. Van Beneden, directeur, président de l'Académie.

M. le chevalier Edmond Marchal, secrétaire perpétuel.

Sont présents : MM. Paul Mansion, *vice-directeur;* G. Dewalque, C. Malaise, F. Folie, F. Plateau, J. De Tilly, Ch. Van Bambeke, Alf. Gilkinet, G. Van der Mensbrugghe, W. Spring, Louis Henry, M. Mourlon, P. De Heen, C. Le Paige, J. Deruyts, Léon Fredericq, J.-B. Masius, J. Neuberg, A.-F. Renard, L. Errera, C. Vanlair, Julien Fraipont, *membres;* A. Jorissen, Maurice Delacre, Paul Pelseneer et Émile Laurent, *correspondants.*

MM. Brialmont, Crépin et Terby prient la Classe d'excuser leur absence.

M. le Directeur, en ouvrant la séance, annonce, en termes émus, à l'assemblée, debout, la mort de la Reine. « Je me suis empressé, dit-il, comme Président de l'Académie, d'envoyer un télégramme de condoléance au Roi, qui m'a fait immédiatement adresser ses remerciements.

» D'accord avec M. le Secrétaire perpétuel, nous avons envoyé à Sa Majesté une adresse au nom des trois Classes pour assurer le Roi qu'elles conserveront le plus précieux souvenir d'une Souveraine aimant et comprenant les arts, d'une haute élévation de pensées, douée de tous les dons du cœur et qui, en maintes circonstances, a daigné honorer de sa présence les séances publiques.

» Nous avons donc rempli vis-à-vis de l'Auguste Protecteur de l'Académie nos devoirs de condoléance; mais nous estimons que cela ne suffit pas. Nos regrets s'adressent à une Reine qui, par la correction et la dignité de sa vie, n'a pas peu contribué à assurer le prestige de la royauté; Elle sut pratiquer sur le trône les plus belles, les plus nobles vertus; supporter avec courage et résignation les plus cruelles douleurs.

» Et dans cette Reine nous voyons, nous, membres de l'Académie, l'arrière-petite-fille de l'Impératrice Marie-Thérèse, Fondatrice de notre institution. Je propose de lever la séance en témoignage de la sincérité de nos regrets. »

La séance a été immédiatement levée après la lecture du procès-verbal de la séance dernière et de la correspondance de la réunion actuelle.

CORRESPONDANCE.

—

La Classe prend notification de la mort de l'un des associés de sa Section des sciences naturelles, le Dr professeur Rudolphe Virchow, né à Schivelbein, le 13 octobre 1821, décédé à Berlin, le 5 septembre 1902.

M. le Secrétaire perpétuel fait savoir qu'il s'est empressé d'adresser les condoléances de l'Académie à la veuve de l'illustre défunt. Il donne lecture des remerciements adressés à ce sujet par Mme Virchow et ses enfants.

M. le Directeur saisit cette occasion pour rappeler la glorieuse carrière scientifique de l'illustre défunt à qui l'Académie adressait, il y a une année à peine, des félicitations au sujet de son quatre-vingtième anniversaire.

— M. le Ministre de l'Intérieur et de l'Instruction publique envoie une ampliation de l'arrêté royal en date du 4 août en vertu duquel les élections de la Classe, prescrites par l'article 2 du règlement général, auront lieu dorénavant en juin et en décembre de chaque année.

— Hommages d'ouvrages :

Les éruptions volcaniques et les tremblements de terre : Krakatoa. — La Martinique. — Espagne et Italie; par Camille Flammarion;

Les hypothèses scientifiques émises par Zénobe Gramme (Œuvre posthume offerte par Mme veuve Gramme);

Arithmétique commerciale à l'usage de l'enseignement et du haut commerce; par Th. Klompers;

Rapport sur la situation de l'industrie minérale et métal-

lurgique dans la province de Liége pendant l'année 1901; par Ad. Firket;

Ueber die elektrische Leitfähigkeit der Flamme und der Gase; par Alex. de Hemptinne.

— Les travaux manuscrits dont les titres suivent sont envoyés à l'examen :

1° *Contribution à l'étude de la cellule folliculaire des glandes génitales des Gastropodes;* par C. De Bruyne. — Commissaires : MM. Éd. Van Beneden et Pelseneer;

2° *Sur une émeraude étoilée remarquable;* par W. Prinz. — Commissaires : MM. A.-F. Renard et G. Cesàro;

3° *Sur la valeur nutritive des corps albuminoïdes et de leurs dérivés;* par Léon Plumier. — Commissaires : MM. J.-B. Masius et L. Fredericq;

4° *Recherches sur la substitution métallique;* par le Dr A.-J.-J. Vandevelde et C.-E. Wasteels. — Commissaires : MM. Spring et L. Henry;

5° *Sur la luminescence des gaz;* par Alex. de Hemptinne. — Commissaires : MM. De Heen et Spring;

6° *Sur l'équilibre des forces;* par Pedro Sandrez, de Madrid. — Commissaire : M. De Tilly.

COMITÉ SECRET.

La Classe se constitue en comité secret pour prendre connaissance de la liste des candidatures aux places vacantes, arrêtées par les Sections.

OUVRAGES PRÉSENTÉS.

—

Gramme (*Zénobe*). Les hypothèses scientifiques émises par Zénobe Gramme en 1900. Paris, 1902; in-8° (343 p.).

Zunz (*Dr. E.*). A propos de la recherche du sucre dans l'urine au moyen de la phénylhydrazine. Bruxelles, 1902, extr. in-8° (12 p.).

— Weitere Untersuchungen über den Verlauf der peptischen Eiweissspaltung. Brunswick, 1902; extr. in-8° (46 p.).

Klompers (*Th.*). Arithmétique commerciale à l'usage de l'enseignement et du haut commerce. Anvers, 1902; gr. in-8° (VIII-248 p.).

Pottiez (*Charles*). Contribution à l'étude des parasites des bouchons des vins en cave. Namur, 1902; extr. in-8° (11 p., fig.).

Firket (*Ad.*). Rapport sur la situation de l'industrie minérale et métallurgique dans la province de Liége pendant l'année 1901. Liége, 1902; in-8° (55 p.).

Sparre (*le comte de*). Sur le mouvement du pendule conique dans le cas des petites oscillations. Bruxelles, 1902; extr. in-8° (15 p.).

Philippson (*Maurice*). Sur les propriétés spécifiques et génériques des sérums sanguins et leur importance au point de vue zoologique. Bruxelles, 1902; extr. in-8° (8 p.).

Hemptinne (*Alex. de*). Ueber die elektrische Leitfähigkeit der Flamme und der Gase. Leipzig, 1893; in-8° (33 p.).

BRUXELLES. *Société d'anthropologie*. Bulletin et Mémoires, t. XVIII, 1900.

—

ALLEMAGNE.

Centralbureau der internationalen Erdmessung. Ergebnisse der Polhöhenbestimmungen in Berlin, ausgeführt in den Jahren 1889, 1890 und 1891, von Ad. Marcuse. Berlin, 1902 in-4°.

FRANCFORT-SUR-MAIN. *Physikalischer Verein*. Jahresbericht, 1900-1901.

METZ. *Académie, lettres, sciences, arts et agriculture*. Mémoires, 1899-1900.

ALTENBOURG. *Naturforschende Gesellschaft*. Mitteilungen, Band X, 1902.

—

AMÉRIQUE.

Mac Donald (*Arthur*). A plan for the study of man, with references to bills to establish a laboratory for the study of the criminal, pauper, and defective classes, with a bibliography of child study. Washington, 1902; in-8° (166 p.).

Gonçalves de Magalhães (*Dom. José*). A confederaçao dos Tamoyos, poema. Rio de Janeiro, 1856; in-4° (350 p.).

MEXICO. *Estadistica general de la Republica*. Censo y division territorial : Morelos-Mexico-Durango-Distrito federal. 1901, 4 volumes; in-4°.

Peixotto (*Jessica-Blanche*). The french Revolution and modern french socialism. New-York, 1902; in-8° (XIV-409 p.).

MONTEVIDEO. *Direccion general de Estadistic.* Anuario estadistico, 1899-1900, t. I y II. In-4°.

—

FRANCE.

Flammarion (*Camille*). Les éruptions volcaniques et les tremblements de terre : Krakatoa, La Martinique, Espagne et Italie. Paris, 1902; in-12 (435 p.).

ANGERS. *Société d'agriculture, sciences et arts.* Mémoires, tome IV, 1901.

AMIENS. *Société linnéenne.* Mémoires, tome X, 1899-1902.

BORDEAUX. *Société des sciences physiques et naturelles.* Mémoires, tome I, 1901. — Procès-verbaux, 1900-1901.

— *Société linnéenne.* Actes, tome VI, 1901.

BESANÇON. *Académie des sciences, belles-lettres et arts.* Procès-verbaux et Mémoires, 1901. — Table générale des Bulletins de 1805 à 1900 (J. Gauthier, J. de Sainte-Agathe, R. de Lurion). 1901.

LYON. *Académie des sciences, belles-lettres et arts.* Mémoires, tome VI, 1901.

— Le deuxième centenaire de l'Académie, 1700-1900. 1901.

— *Société d'agriculture, sciences et industrie.* Annales, tomes VII-VIII, 1899-1900.

— *Société linnéenne.* Annales, tomes XLVII et XLVIII, 1901.

PARIS. *Société de l'histoire de France.* Annuaire. Bulletin, 1901.

— *École polytechnique.* Journal, 7e cahier, 1902.

SÈVRES. *Bureau international des poids et mesures.* Travaux et Mémoires, tome XII, 1902. In-4°.

ROUEN. *Société libre d'émulation.* Bulletin, 1900-1901.

—

RUSSIE.

HELSINGFORS. *Commission géologique.* Carte géologique, section C 2, Saint-Michel.

— Meddelanden från industristyrelsen i Finland, 32 och 33. Häflet. 1902.

DORPAT. *Naturforscher Gesellschaft.* Sitzungsberichte, Band XII. 1900.

TACHKENT. *Observatoire astronomique et physique.* Publication n° 3. 1901; vol. in-4° avec atlas.

TIFLIS. *Physikalisches Observatorium.* Beobachtungen im Jahre 1898; in-4°.

—

SUÈDE ET NORWÈGE.

Berzelius (*Jac.*). Självbiografiska Anteckninger. Stockholm, 1901; in-8° (XII-247 p.)

Duner (*N.-C.*) Tal vid K. Vetenskaps Akademiens Minnefest, den 24 Oktober 1901. Trehundraarsdagen af Tycho Brahes Död. Stockholm, 1901; in-8° (35 p.).

Nilson (*L. F.*) et *Jolin* (*Severin*). Minnefesten öfver Berzelius den 7 Oktoker 1898. Stockholm, 1901; in-8° (101 p.).

BERGEN. *Museum.* Aarbog, 1902.

UPSAL. *Société royale des sciences.* Nova Acta, vol. XX, fasc. I. 1901; in-4°.

STOCKHOLM. *Académie royale des sciences.* Observations météorologiques, vol. XXXIX, 1897. — Handlingar, Band 35. — Bihang, 1902. — Ofversigt, 1901.

—

SUISSE.

Wolfer (*A.*). Revision of Wolf's sun-spot relative Numbers. Zurich, 1902; extr. in-4° (6 p.).

BERNE. *Naturforschende Gesellschaft.* Mitteilungen. 1900.

— *Société helvétique des sciences naturelles.* Compte rendu des travaux des 82e et 83e sessions. 1899-1900. Nouveaux mémoires, vol. XXXVIII, 1901; in-4°.

COIRE. *Naturforschende Gesellschaft.* Jahresbericht, 44. Band. 1901.

BERNE. *Naturforschende Gesellschaft.* Mitteilungen, 1901.

NEUCHATEL. *Société des sciences naturelles.* Bulletin, tome XXVII, 1898-1899.

—

PAYS DIVERS.

Apéry (*P.*). Les doctrines chimiques dans l'étiologie des maladies. Constantinople, 1902; in-8° (30 p.).

Bassani (*Charles*). Conclusioni delle prime ricerche sulla provenieza del torremoto di Firenze del 18 maggio 1895. Turin, 1902; in-8° (51 p.).

Baccelli (*Guido*). Notizie e documenti sulla cura dell'afta epizootica con le iniezioni endovenose di sublimato corrosivo. Rome, 1902; in-8° (290 p.).

MILAN. *R. Istituto di scienze e lettere*. Rendiconti, vol. XXXIV, 1901.

TOKYO. *Earthquake investigation Committee*. Publications, n° 8. 1902.

COPENHAGUE. *Zoological Museum*. The danish Ingolf-Expedition, vol. VI, part. 1. 1902; in-4°.

BUCAREST. *Institut météorologique de Roumanie*. Buletinul. 1901; in-4°.

UTRECHT. *Gasthuis voor ooglijders*. Jaarverslag n^r 43, 1902.

ACADÉMIE ROYALE DE BELGIQUE

BULLETIN

DE LA

CLASSE DES SCIENCES

1902. — N° 11.

CLASSE DES SCIENCES.

Séance du 8 novembre 1902.

M. Éd. Van Beneden, directeur, président de l'Académie.

M. le chevalier Edm. Marchal, secrétaire perpétuel.

Sont présents : MM. Paul Mansion, *vice-directeur;* G. Dewalque, C. Malaise, F. Folie, F. Plateau, J. De Tilly, Ch. Van Bambeke, Alfr. Gilkinet, G. Van der Mensbrugghe, W. Spring, Louis Henry, M. Mourlon, P. De Heen, C. Le Paige, Ch. Lagrange, J. Deruyts, Léon Fredericq, J. Neuberg, A. Lancaster, L. Errera, Julien Fraipont, *membres;* A. Jorissen, Pol. Francotte, Paul Pelseneer et Émile Laurent, *correspondants.*

M. le général Brialmont et M. Crépin s'excusent de ne pouvoir assister à la séance.

CORRESPONDANCE.

—

L'Académie royale des sciences de Turin annonce le décès, survenu le 23 octobre, de son président, le professeur Commandeur Alphonse Cossa, directeur de l'École d'application pour les ingénieurs, à Turin.

L'Institut central météorologique de Suède annonce la mort de son ancien directeur, le professeur docteur Robert Rubenson, décédé le 14 octobre.

Les condoléances de la Classe seront exprimées à ces institutions.

M. le Ministre de l'Industrie et du Travail envoie, pour la bibliothèque de l'Académie, un exemplaire de chacune des feuilles, énumérées ci-après, de la Carte géologique de Belgique au 40,000e :

Denterghem-Deynze, Gheluvelt-Moorseele, Courtrai-Harlebeke, Braine-le-Comte-Feluy, Limbourg-Hestreux-Brandehaeg, Rœulx-Seneffe, Namur-Champion, Andenne-Couthuin, Malonne-Naninne, Gesves-Ohey, Roisin-Erquenne, Vielsalm-Hauvegnez, Bovigny-Bého, Libin-Bras, Habay-la-Neuve-Arlon; ainsi qu'un exemplaire de la *Bibliographia geologica*, série *A*, tome IV, et série *B*, tome V, par MM. Mourlon et Simoens.

— Remerciements.

— La Société des sciences de Harlem envoie le programme de ses concours pour 1903 et 1904.

— Hommages d'ouvrages :

1° *Sur l'infiniment petit absolu, à propos d'un article récent sur l'atome dans la géométrie;* par Ch. Lagrange;

2° a) *Le mois de mai: Mai 1902. — Le mois de mai à Bruxelles. — Les refroidissements périodiques de mai;* b) *Un intéressant phénomène. — Les refroidissements du milieu de juin depuis vingt ans;* par A. Lancaster;

3° *Le centenaire d'Abel* (4-7 septembre 1902); par P. Mansion;

4° *Cours d'algèbre supérieure;* par Joseph Neuberg;

5° *Recherches sur l'ontogenèse des amphibiens;* par A. Brachet;

6° *La théorie élémentaire du phénomène de Zeeman. Réponse à une objection de M. Poincaré;* par H.-A. Lorentz (présenté par M. W. Spring);

7° *Note sur les formules d'introduction à l'Énergétique physio- et psycho-sociologique;* par Ern. Solvay.

— Remerciements.

M. Gilkinet dépose sur le bureau la traduction française du mémoire de M. Ch. Weigelt, de Berlin, qui a obtenu en 1887 une médaille d'or de 1,000 francs, au concours extraordinaire ouvert à la demande de M. le baron de Selys Longchamps, *sur la purification et le repoissonnement des cours d'eau.*

M. Gilkinet soumettra à la Classe un rapport sur ce travail.

— Travaux manuscrits soumis à l'examen :

1° *Les groupes cellulaires de la corne antérieure de la moelle des Sauriens* (note préliminaire); par M. Maurice Philippson. — Commissaires : MM. Éd. Van Beneden et Fredericq;

2° *Le travail des glandes et la formation de la lymphe;* par le Dr Falloise. — Commissaires : MM. Masius et Fredericq;

3° a) *Respiration périodique et courbes vaso-motrices chez le chien propeptoné;* b) *Contribution à l'étude de l'immunité propeptonique;* par le Dr P. Nolf. — Commissaires : MM. Fredericq et Masius;

4° *Les origines de la légende des Nutons;* par Ernest Doudou. — Commissaire : M. Dupont.

M. Ant. Hougardy est autorisé, sur sa demande, à retirer son manuscrit *sur les modifications des solutions de soude injectées dans le courant circulatoire, etc.*

RAPPORTS.

Sur les conclusions du rapport de M. De Heen, la Classe vote le dépôt aux archives d'une note de M. C.-H. Delaey, *Sur les sciences naturelles; les forces naturelles, etc.*

Action de quelques sels sur le chlorure de platine; par M. Oechsner de Coninck.

Rapport de M. W. Spring.

« M. Oechsner de Coninck a étudié l'action des sels manganeux et uraneux sur le chlorure de platine. Il a constaté que les sels uraneux produisent l'effet le plus grand.

J'ai l'honneur de proposer à la Classe l'insertion de la note de M. Oechsner de Coninck dans le *Bulletin* de la séance. » — Adopté.

Sur l'alcool bifluoré; par F. Swarts, professeur à l'École de génie civil, à Gand.

Rapport de M. W. Spring, premier commissaire.

« M. F. Swarts continue ses importantes recherches sur les dérivés fluorés organiques. Comme suite à son travail sur le *difluorbrométhane*, inséré dans le n° 7 de notre *Bulletin* de 1901 (p. 383), il nous fait connaître aujourd'hui un *alcool bifluoré* qu'il a obtenu en chauffant ce difluorbrométhane au contact d'oxyde de mercure et d'eau.

Je ne suivrai pas l'auteur dans le détail de ses nombreuses et savantes recherches; je me bornerai à signaler les résultats suivants :

L'alcool bifluoré $C_2H_3Fl_2OH$ est un liquide incolore, presque inodore, mais ayant l'odeur de l'éthanol quand il est mêlé d'un peu d'eau. Il se solidifie à — 28°,2, entre en ébullition entre 94-96°,5, a une densité de 1.31 à 11°,8 et une réfraction moléculaire de 12.851. La présence du fluor dans sa molécule lui donne un caractère acide plus prononcé que celui de l'alcool ordinaire. Les mesures de vitesse de saponification de son acétate établissent qu'on peut le ranger, sous le rapport de son caractère acide, à côté du phénol.

M. Swarts a calculé aussi le degré d'association des molécules de cet alcool après avoir déterminé sa *tension superficielle* à diverses températures; ce degré est plus faible que chez l'éthanol.

J'ai l'honneur de proposer à la Classe l'insertion de ce travail dans le *Bulletin* de la séance. »

—

Rapport de M. Louis Henry, second commissaire.

« Occupé depuis longtemps d'études se rattachant à la grande question de l'influence qu'exercent, sur les propriétés de la molécule totale et sur leurs propriétés spéciales, les *radicaux fonctionnels* des composés organiques, dans les positions relatives diverses où ils peuvent se trouver, j'avais beaucoup de raisons pour désirer connaître le nouveau mémoire que M. Fréd. Swarts vient de présenter à l'Académie.

Mon attente n'a pas été trompée. J'ai lu ce travail avec un intérêt soutenu. Cette lecture m'a suggéré quelques observations que je crois utile, à divers points de vue, de formuler. C'est ainsi que je suis amené à faire moi-même un rapport après le rapport substantiel de mon savant confrère.

Quoique appartenant à des familles naturelles distinctes, le *fluor* et l'*oxygène*, qui sont voisins dans la série de Mendeléeff (*), sont analogues sous bien des rapports importants. Ils constituent l'un et l'autre des gaz également parfaits; leurs points d'ébullition, situés très bas sous 0°, sont presque identiques (**). Ce sont les éléments négatifs par excellence : ils déterminent des hydrures normaux, HFl, H_2O, d'apparence exceptionnelle au point de vue physique, également remarquables au point de vue de leur état moléculaire et de leur volatilité, alors surtout

(*) Fl = 19; O = 16.

(**) Ébullition sous une atmosphère de pression, Fl — 187°; O — 184°.

qu'on les compare aux hydrures correspondants des séries dont ils font partie.

Le voisinage immédiat des atomes d'oxygène dans les molécules carbonées est pour celles-ci une cause puissante de volatilité. Il en est de même du voisinage des atomes du fluor et de celui des atomes de ces deux éléments à la fois. Me servant des faits anciens déjà connus et surtout de ceux fournis par les recherches antérieures de M. Fréd. Swarts, j'ai pu mettre en pleine lumière ce fait général bien digne de remarque (*).

On sait aussi quelle influence profonde exercent l'*oxygène* O et le *radical hydroxyle* - OH sur le caractère fonctionnel de ce radical *hydroxyle* lui-même, dans les alcools. On est autorisé à croire que l'influence du fluor doit être plus considérable encore. A ce titre, il est désirable de connaître des alcools fluorés. C'est un groupe de corps dont il n'existe jusqu'ici aucun représentant.

J'ai eu depuis longtemps l'intention de faire usage des *mono-iodhydrines éthylénique* $ICH_2 - CH_2 (OH)$ et *triméthylénique* $ICH_2 - CH_2 - CH_2 (OH)$ que j'ai fait connaître (**) pour préparer, par la méthode ordinaire des *fluorures métalliques*, les *monofluorhydrines éthylénique* $FlCH_2 - CH_2 (OH)$ et *triméthylénique* $FlCH_2 - CH_2 - CH_2 (OH)$. J'ai même fait réagir l'acide fluorhydrique aqueux sur l'*épichlorhydrine* $\underbrace{H_2C - CH}_{O} - CH_2Cl$ pour arriver ainsi à la

(*) *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique*, 3e sér., t. XXXIII, p. 195 (année 1897).

(**) *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique*, 3e sér., t. XVIII, pp. 182 et suiv. (année 1889); t. XXXIII, pp. 407 et suiv. (année 1897).

fluochlorhydrine glycérique $FlCH_2$-CH (OH) - CH_2Cl. Je n'ai pas été plus heureux que M. Swarts ne l'a été plus tard dans l'action de ce même agent sur ce composé et sur l'oxyde d'éthylène (*). Il faudrait sans doute recourir à l'acide HFl gazeux et sec.

Quoi qu'il en soit de ces intentions et de ces tentatives, M. Fréd. Swarts vient de nous faire connaître l'*éthanol bifluoré* Fl_2CH - CH_2 (OH). C'est le premier des alcools fluorés que l'on ait appelé à l'existence. J'aime à dire bien vite que je félicite M. Swarts d'avoir gratifié la chimie organique de cette acquisition précieuse.

Dans l'étude soignée, quoique encore incomplète, qu'il a faite de ce composé remarquable, je relèverai trois points : son *origine*, sa *volatilité* et enfin son *caractère fonctionnel*.

a) *Origine*. — L'alcool bifluoré provient de l'action de l'*éthane bromo-bifluoré* $BrCH_2$ - $CHFl_2$ (**), qu'il a fait connaître antérieurement, sur l'eau à chaud, en vase clos, en présence de l'*oxyde jaune* de mercure. Cette réaction est, à mon sens, digne d'être remarquée. M. Swarts l'interprète savamment dans le sens des idées actuelles de la *dissociation électrolytique*. Au risque de paraître n'être pas à la mode, je pense que l'action de l'eau seule suffit pour expliquer la formation de l'alcool bifluoré dans ces circonstances. Je me rappelle avoir fait autrefois très

---

(*) Tome LXI des *Mémoires in-8° de l'Acad. royale de Belgique*, pp. 13 et suiv. (année 1901).

(**) *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique* (Classe des sciences), année 1901, p. 383.

commodément de l'alcool allylique *monochloré* et *monobromé* dans des conditions analogues par l'action de l'eau seule en vase clos sur les *chlorure* et *bromure d'allyle monochloré* et *monobromé* (*). L'oxyde mercurique me paraît être surtout utile dans le cas présent pour faire disparaître l'acide bromhydrique formé dans ces conditions. Quoi qu'il en soit, je vois dans la réaction de M. Swarts un cas nouveau, et fort intéressant par sa netteté, de la *différence d'aptitude réactionnelle des corps halogènes* dans les composés carbonés. Je crois m'être suffisamment occupé autrefois de cette question générale pour avoir le droit de constater aujourd'hui avec satisfaction, conformément à mes prévisions et à la règle que j'ai établie, la stabilité relative du fluor alors que le brome seul est atteint.

b) *Volatilité.* — L'alcool bifluoré $Fl_2CH - CH_2 (OH)$ bout à 95°, donc 17° seulement plus haut que l'alcool ordinaire, alors que 2 d'hydrogène en poids dans celui-ci sont remplacés par 2 fois 19 ou 38 en poids de fluor. Il est à remarquer que dans d'autres dérivés de l'éthane, la même substitution *fluorée* entraîne une élévation beaucoup plus considérable dans le point d'ébullition, ainsi qu'on peut le voir par le tableau suivant :

$H_3C - CH_2Cl$ Éb. 12° $Fl_2CH - CH_2Cl$ Éb. 36° (**)

Différence : + 24°.

(*) *Bulletin de la Société chimique de Berlin*, t. XIV, p. 404 (année 1881). et *Comptes rendus*, etc., t. XCV, p. 849 (année 1882).

(**) Je ferai remarquer en passant que dans des séries de composés analogues, mais différents de poids moléculaire, l'influence de la

$H_3C - CH_2(OCH_3)$ Éb. 12° $Fl_2CH - CH_2(OCH_3)$ Éb. 47°

Différence : 35°.

$H_3C-CH_2(O-CO-CH_3)$ Éb. 77° $Fl_2CH-CH_2(O-CO-CH_3)$ Éb. 106°.

Différence : 29°.

On voit par là, d'une manière évidente, que le rapprochement des radicaux Fl_2 et OH influe d'une manière puissante sur la volatilité de la molécule totale pour l'augmenter. Le remplacement de H dans l'hydroxyle

---

substitution de $Fl_2 = 38$ à $H_2 = 2$, est d'autant moins puissante que le poids moléculaire est plus considérable.

$H_3C - CH_2Cl$ Éb. 12° $Fl_2CH - CH_2Cl$ Éb. 36°

Différence : 24°.

$H_3C - CH_2Br$ Éb. 39° $Fl_2CH - CH_2Br$ Éb. 57°

Différence : 18°.

$H_3C - CH_2I$ Éb. 72° $Fl_2CH - CH_2I$ Éb. 89°

Différence : 17°.

$H_3C - CH_2(OCH_3)$ Éb. 12° $Fl_2HC - CH_2(OCH_3)$ Éb. 47°

Différence : 35°.

$H_3C - CH_2(OC_2H_5)$ Éb. 35° $Fl_2HC - CH_2(OC_2H_5)$ Éb. 66°

Différence : 31°.

$H_3C - CH_2(OC_3H_7)$ Éb. 63° $Fl_2HC - CH_2(OC_3H_7)$ Éb. 89°

Différence : 26°.

$H_3C - CH_2(O - CO - CH_3)$ Éb. 77° $Fl_2HC - CH_2(O - CO - CH_3)$ Éb. 106°

Différence : 29° à 30°.

- OH par des groupements hydrocarbonés diminue considérablement l'intensité de cette influence :

$H_3C-CH_2(OH)$ Éb. 78° $Fl_2HC-CH_2(OH)$ Éb. 95°
Différence : 17°.

$H_3C-CH_2(OCH_3)$ Éb. 35° $Fl_2HC-CH_2(OC_2H_5)$ Éb. 66°
Différence : 31°.

$H_3C-CH_2(O-CO-CH_3)$ Éb. 77° $Fl_2HC-CH_2(O-CO-CH_3)$ Éb. 106°
Différence : 29° à 30°.

Je relève en passant un fait bien digne d'être noté, constaté par M. Swarts, à savoir que la *condensation moléculaire de l'alcool bifluoré* est beaucoup inférieure à celle de l'alcool éthylique, qui, sous ce rapport, se rapproche de l'eau. Il en devait être ainsi.

c) *Caractère fonctionnel.* — J'arrive enfin au point le plus intéressant de l'étude déjà fort approfondie du composé si remarquable mis au jour par M. Swarts, c'est-à-dire la nature fonctionnelle de l'alcool bifluoré.

Comme il fallait s'y attendre, l'intensité du caractère alcool ordinaire a subi une dépression considérable dans l'alcool bifluoré. Celui-ci se comporte comme un *acide faible*, à la manière du *phénol* H_5C_6 - OH, nous apprend M. Swarts.

Le fait paraît d'autant plus remarquable que ce corps renferme le composant *alcool primaire* H_2C - OH. M. Swarts est arrivé à cette conclusion par l'étude de l'action des bases sur son alcool et celle de la vitesse de saponification de son acétate par l'acide chlorhydrique décime normal. Je tiens à faire ici une observation.

On sait que l'intensité du caractère alcool se constate et se précise de diverses manières au point de vue chi-

mique, et notamment par la manière d'être des éthers envisagée dans leur mode de *formation* ou leur mode de *décomposition* dans certaines circonstances déterminées.

La formation des acétates, par l'acide acétique d'abord, et plus tard par l'anhydride acétique, constitue la *méthode* bien connue, imaginée et utilisée par M. Menschutkin. J'aime à rappeler à cette occasion le travail remarquable que l'éminent chimiste de Saint-Pétersbourg a bien voulu envoyer à notre Académie (*) : *Sur la vitesse d'éthérification des alcools par l'anhydride acétique.* Avec la réaction du sodium sur les alcools, réaction si habilement exploitée par M. De Forcrand, la méthode de Menschutkin par l'anhydride acétique me paraît être la méthode la plus recommandable pour apprécier et mesurer avec précision la puissance du caractère *alcool* quant à son intensité. Il est à regretter que M. Fréd. Swarts ne l'ait pas mise en usage. Il aurait pu ainsi établir une comparaison, d'un genre fort instructif à coup sûr, entre son *alcool* bifluoré $Fl_2HC - CH_2$ (OH) et l'*alcool* correspondant *bichloré* $Cl_2HC - CH_2$ (OH) qui a été mis au jour et étudié dans un mémoire, fort remarqué en son temps, de notre savant confrère M. M. Delacre (**). La vitesse d'éthérification de l'alcool ordinaire par l'anhydride acétique subit dans l'alcool *bichloré* une diminution considérable, ainsi que l'a constaté M. Menschutkin.

	Vitesse d'éthérification.
$H_3C - (OH)$	100.0
$H_3C - CH_2 - (OH)$	48.4
$Cl_2HC - CH_2 - (OH)$	2.3

(*) *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique,* 3e sér., t. XXI, pp. 559-587 (année 1891).

(**) *Bull. de l'Acad roy. de Belgique,* 3e sér., t. XIII, pp. 235 et suiv. année 1887).

Tout autorise à croire qu'elle en subirait une plus considérable encore dans l'*alcool bifluoré;* peut-être même celui-ci serait-il impossible à éthérifier dans ces conditions. Je sais bien que l'on adresse certaines critiques à la méthode de Menschutkin, même dans le cas de l'anhydride acétique. Je ne puis m'engager ici dans cette discussion. Je dirai seulement que quelle que soit la valeur de cette méthode au point de vue de l'exactitude absolue des résultats à atteindre, son application à l'alcool *bifluoré* aurait fourni des indications comparatives, exactes à ce point de vue, et par là même d'une haute signification au point de vue de la *solidarité fonctionnelle* et des relations d'énergie modificatrice des deux premiers termes de la série des halogènes. On ne doit pas oublier que dans bien des circonstances la science ne vit que de comparaisons logiquement établies.

A la suite de MM. de Hemptinne et Löwenherz, M. Swarts a préféré déterminer la vitesse de saponification de l'éther acétique de l'alcool bifluoré, par l'acide chlorhydrique décime normal. Cette réaction me paraît bien peu propre à fournir des résultats d'une exactitude comparative quant à l'intensité du caractère alcool. Pour s'en convaincre, il suffit de se rappeler la conclusion à laquelle est arrivé M. de Hemptinne. Selon lui, *la nature de l'alcool a peu d'influence sur la marche de cette réaction :* il représente la vitesse de saponification des *acétates de méthyle*, d'*éthyle* et de *propyle* à 25° par les chiffres suivants :

Acétate de méthyle	0.001432
— d'éthyle	0.001468
— de propyle	0.001481

Je ne conteste pas l'exactitude de ces constatations numériques, je ne conteste que la signification qu'on voudrait leur donner quant à l'intensité relative du caractère basique de ces trois alcools. Il en faudrait conclure qu'il n'existe entre eux qu'une différence de fort minime importance. Or les constatations expérimentales les plus ordinaires et les plus élémentaires démontrent quelle différence considérable existe, sous ce rapport, entre l'*alcool méthylique* d'une part, qui est bien l'alcool *par excellence*, et ses congénères *polycarbonés* d'autre part, même les alcools *éthylique* et *propylique*.

A un autre point de vue encore, la réaction de MM. de Hemptinne et Löwenherz, en tant que méthode de détermination de l'intensité du caractère alcool, me paraît défectueuse. Elle manque de *simplicité* ou plutôt d'*unité*. Il y a, en effet, dans cette réaction, deux facteurs de décomposition à envisager, dont chacun isolément peut exercer une action sur les éthers, quoique à des degrés divers chacun pour son compte.

Je m'abstiendrai d'ajouter encore à ces observations, dont la longueur témoigne de l'estime en laquelle je tiens le mémoire de M. Fréd. Swarts. Il règne aujourd'hui, dans le domaine de la chimie scientifique, une activité dont il faut admirer la puissante intensité. Les travaux qui sont publiés sont nombreux et le nombre des composés mis au jour, surtout dans le champ sans limites de la chimie du carbone, est considérable. Tous ont évidemment leur intérêt et leur importance; mais, évidemment aussi, il en est un grand nombre qui ne sont guère utilisables, du moins actuellement, par la chimie classique. Il n'en sera pas ainsi de l'*alcool difluoré*.

Je me rallie avec empressement à la conclusion du

rapport de M. Spring pour demander l'insertion dans le *Bulletin* du mémoire de M. Swarts. Il y figurera avec honneur. » — Adopté.

—

Influence de la pression sur la propagation de l'explosion dans les gaz ; par A. de Hemptinne.

Rapport de M. W. Spring, premier commissaire.

« M. de Hemptinne a déterminé la *limite inférieure de pression* que des mélanges donnés de gaz doivent posséder pour se combiner, avec explosion, sous l'influence de l'étincelle électrique, ou bien, sous l'influence de l'incandescence d'un fil de platine. Il a montré, d'une manière générale, que l'explosion se produit à des pressions bien plus basses sous l'influence de l'étincelle que sous celle de l'incandescence, et que le phénomène est d'une grande complication. L'auteur fait ressortir les relations qui semblent exister, dans certains cas, entre la facilité de l'explosion et certains facteurs caractéristiques, tels que la chaleur de formation, la chaleur de combustion, la vitesse de l'onde explosive, etc. Comme le résultat de ces comparaisons n'est pas assez net pour être résumé en quelques mots, force nous est de renvoyer au travail original, pour lequel nous demandons l'insertion dans le *Bulletin* de la séance. »

M. De Heen, second commissaire, déclarant adhérer à ces conclusions, celles-ci sont adoptées par la Classe.

—

Sur la luminescence des gaz; par Alex. de Hemptinne.

Rapport de M. De Heen, premier commissaire.

« Le travail de M. de Hemptinne constitue une contribution intéressante à l'étude de la luminescence des gaz. Nous avons l'honneur d'en proposer l'impression dans les *Bulletins* de l'Académie. »

M. Spring, second commissaire, se rallie à cette proposition, qui est adoptée par la Classe.

—

Recherches sur la substitution métallique;
par Vandevelde et Wasteels.

Rapport de M. W. Spring, premier commissaire.

« Les auteurs ont constaté que le phénomène de la substitution du zinc au cuivre, qui a lieu quand on plonge une lame de zinc dans une solution d'un sel de cuivre, est fortement influencé par les conditions physiques, et même mécaniques, dans lesquelles il se produit. Par exemple, la vitesse de la réaction ne dépend pas seulement des masses en présence, mais encore « de la forme du métal réagissant, de la position qu'il occupe dans la solution saline et de l'état de repos ou de mouvement dans lequel se trouvent les récipients où s'accomplissent les substitutions ».

L'étude de ces particularités a été faite expérimentalenent d'abord par M. Vandevelde, puis soumise à l'analyse mathématique par M. Wasteels.

Je n'entrerai pas dans le détail des faits curieux men-

tionnés dans ce mémoire, car je ne voudrais pas abuser des moments de la Classe; mais je ne puis me défendre de signaler que deux, au moins, de ces faits ne sont pas nouveaux.

J'ai déjà montré, en 1887, dans un travail fait en collaboration avec M. Edm. Van Aubel, sur la *Vitesse de réaction du zinc plombé avec quelques acides*, et publié dans le tome XI (6e série) des *Annales de chimie et de physique*, que la forme du métal a une influence très marquée sur la vitesse de la réaction. Des cylindres de zinc, des cubes, des sphères, de même surface, plongés dans une même solution acide, se dissolvent inégalement vite. L'explication du fait a été donnée et contrôlée par l'expérience. Néanmoins, il n'a pas eu la bonne fortune d'être accepté. On l'a regardé, *a priori*, comme absurde. Un chimiste anglais s'est élevé, l'année même, contre notre assertion que la vitesse d'une réaction dépendrait de la forme mécanique de l'un des corps réagissants, et il a promis d'en prouver la fausseté. Cette promesse n'a pas encore été remplie.

Je ne sais si ce chimiste travaille encore à sa démonstration ; quoi qu'il en soit, je suis très heureux de constater aujourd'hui que l'observation que je viens de rappeler n'est plus isolée, si elle est encore ignorée.

D'autre part, j'ai montré, en 1889, que *l'énergie chimique est plus grande à la surface libre des liquides que dans la profondeur* (ZEITSCHRIFT FÜR PHYS. CHEMIE, Bd IV, p. 658), et cela indépendamment des différences de concentration qui résultent de la dissolution des corps. Les observations faites par MM. Vandevelde et Wasteels au sujet de l'influence de la position du métal dans la masse

liquide sont du même ordre que les miennes. On peut les regarder comme se soutenant mutuellement.

La Classe comprendra donc que c'est avec plaisir que je propose l'insertion du travail de MM. Vandevelde et Wasteels dans le *Bulletin* de la séance. Je tiens toutefois à m'associer aux réserves que l'un des auteurs fait sur la valeur des formules mathématiques qu'il a données. Celles-ci ne tiennent compte, naturellement, que des faits d'expérience principaux décrits dans le travail; les faits et circonstances secondaires sont plus compliqués encore que les auteurs ne l'ont cru, car je rappellerai que la vitesse de la réaction d'un métal et d'un acide dépend aussi du *volume* du liquide employé, de sa *conductibilité calorifique* et surtout de la *diffusibilité* des produits de la réaction. »

—

Rapport de M. Henry, second commissaire.

« Je me rallie volontiers à l'avis de mon savant confrère, M. Spring, en ce qui concerne la *partie chimique* de ce travail. Quant à la *partie mathématique*, je n'en puis parler, ne l'ayant pas lue. »

La Classe décide l'impression dans le *Bulletin* du travail de MM. Vandevelde et Wasteels.

—

Sur la valeur nutritive des corps albuminoïdes et de leurs dérivés; par le Dr Plumier.

Rapport de M. Masius, premier commissaire.

« Jusque dans ces derniers temps, on admettait généralement que les substances albuminoïdes pour servir à la nutrition étaient d'abord transformées en albumose et

en peptone par les ferments digestifs; ces dérivés des matières albuminoïdes ne pénétreraient pas comme tels dans la circulation; ils subiraient, en grande partie au moins, au contact des cellules épithéliales de l'estomac et de l'intestin, la transformation en sérum-albumine qui, ainsi régénérée, serait ensuite absorbée.

Mais, selon des travaux récents, surtout ceux de Cohnheim et de Lœwi, il ne se produirait pas de reconstitution d'albumine, mais une décomposition des albumoses et des peptones, qui seraient résorbées sous forme de substances cristallines (leucine, tyrosine, lysine, etc.).

Le Dr Plumier, pour vérifier cette manière de voir, et dans le but d'étudier quelles sont les matières nutritives qui, soustraites à l'action des férments digestifs de l'estomac et du pancréas, peuvent suffire à l'entretien de la vie, établit sur des chiens jeunes et vigoureux une série d'expériences. Il isole, en respectant les connexions vasculaires et nerveuses, une anse intestinale — qui comprend la plus grande partie de l'intestin grêle — par la section du duodénum au-dessous de la tête du pancréas et par la section de l'iléum un peu au-dessus du cæcum. Les deux extrémités ouvertes de l'anse sont passées entre les muscles grands droits de l'abdomen et fixées, l'une à côté de l'autre, à la plaie abdominale, de telle façon qu'elles communiquent avec l'extérieur. Les surfaces de section de l'intestin raccourci sont réunies minutieusement au moyen de sutures.

Deux chiens ainsi opérés reçoivent par la bouche et par l'anse intestinale des quantités suffisantes d'aliments (lait, viande, albumoses et peptones, peptone de Witte, etc.); néanmoins, ils ne peuvent maintenir leur poids et maigrissent, pour des raisons diverses, de plus

en plus, quel que soit leur mode d'alimentation, soit par la bouche, soit par l'anse intestinale. On peut toutefois conclure des expériences faites sur l'un des chiens, que les albumoses et les peptones arrivant comme telles dans l'intestin sont résorbées sans subir l'action des ferments digestifs gastrique et pancréatique, et servent à la nutrition, car cet animal, alors que l'on injecte dans son anse intestinale des peptones de Witte, perd trois fois moins en poids que lorsqu'il ne reçoit plus que de l'eau.

Un troisième chien pesant $5^{kg},050$ est laissé intact et mis en expérience.

Il semble résulter des recherches faites sur cet animal qu'il peut être nourri exclusivement par des albumoses et des peptones, mais que ces substances ne peuvent être mises en réserve par lui, car, s'il maintient son poids lorsqu'il reçoit une quantité suffisante de peptone, il ne peut le dépasser, même avec les prises d'une forte dose de ce produit alimentaire.

Les expériences faites par le Dr Plumier semblent aussi démontrer, contrairement à la manière de voir de Lœwi, que les dérivés des corps albuminoïdes, provenant de l'autodigestion du pancréas poussée jusqu'à complète disparition de la réaction du biuret, sont incapables de remplacer dans la nourriture du chien l'albumine de ses aliments; en effet, l'animal perd sensiblement tout autant, soit qu'il reçoive ces produits, soit qu'il prenne simplement de l'eau.

Tels sont les résultats de l'intéressant mémoire du Dr Plumier. J'ai l'honneur de proposer à la Classe l'impression de ce travail, avec les courbes y annexées, dans le *Bulletin*. »

M. Fredericq déclare se rallier aux conclusions du rapport du savant premier commissaire.

Ces conclusions sont adoptées par la Classe.

—

Étude des propriétés biologiques des différentes propeptones; par P. Nolf.

Rapport de M. Léon Fredericq, premier commissaire.

« La différenciation des propeptones obtenues par l'action de divers agents hydrolysants sur une même substance protéique a fait l'objet de peu de travaux. Il semble que l'animal vivant soit le réactif de choix à employer à la solution de cette question. C'est à lui qu'ont recouru les auteurs qui se sont occupés de cette question. Ils ont administré les diverses propeptones au chien par la voie vasculaire. Leurs résultats sont complètement discordants.

Tandis que Chittenden, Mendel et Henderson concluent à l'analogie complète d'action entre les diverses propeptones de l'ovalbumine qu'ils ont préparées, Pick et Spiro refusent à certaines propeptones, parmi lesquelles la propeptone pancréatique et la propeptone isolée de liquides de fibrinolyse, toute activité en injection intraveineuse.

M. Nolf s'est adressé à la même méthode, mais il a de plus fait des essais dans une autre voie.

Dans une première série d'expériences, il injecte à de jeunes chiens diverses propeptones dérivant de la fibrine de porc par l'action hydrolysante de divers enzymes. D'après l'origine stomacale, pancréatique ou leucocytaire

de ces enzymes, il donne aux propeptones correspondantes le nom de propeptone pepsique, pancréatique, leucocytaire. Injectées dans les veines du chien, les propeptones leucocytaire et pancréatique se sont sensiblement comportées de même.

Quand on les injecte lentement, elles n'influencent ni la pression artérielle ni la coagulation du sang, même si la dose injectée est forte.

Au contraire, l'injection très rapide est suivie du résultat classique observé pour la première fois par Schmidt-Mühlheim après administration intraveineuse de propeptone pepsique. De sorte que suivant la rapidité d'injection, on obtiendra ou le résultat de Pick et de Spiro, ou celui des auteurs américains.

On sait depuis quelques années que l'injection sous-cutanée au lapin des solutions de diverses globulines a pour résultat de conférer au sérum de l'animal injecté la propriété de précipiter *in vitro* les solutions qui lui furent administrées.

M. Nolf injecte à divers lapins non plus la globuline même, mais les diverses propeptones qui en sont dérivées. Ses expériences portèrent sur les propeptones de la fibrine de porc. Il rechercha si le sérum de ces animaux précipite la solution de fibrine de porc ou le sérum de ce dernier animal. Il se fit que la propeptone pepsique dérivée de la fibrine est absolument incapable de conférer au sérum des lapins injectés la moindre propriété précipitante vis-à-vis de la solution de fibrine. Au contraire, le sérum des lapins injectés de propeptone pancréatique et surtout de propeptone leucocytaire devient précipitant pour la solution de fibrine. Il semble même que l'injection de propeptone leucocytaire non altérée soit aussi active que l'injection de la globuline elle-même.

Ces résultats sont une contribution intéressante au problème de la formation des sérums spécifiques.

Joints aux premiers, ils montrent que les propeptones issues d'une même substance albuminoïde par l'action de divers ferments protéolytiques ont des qualités biologiques très différentes.

J'ai l'honneur de proposer l'impression de l'intéressante note de M. Nolf dans le *Bulletin* de la séance. »

M. Masius, second commissaire, déclare se rallier à cette proposition, qui est adoptée par la Classe.

—

Procédé nouveau applicable à l'étude des substances à action vaso-motrice et à la détermination de la durée totale de la circulation; par P. Nolf.

Rapport de M. Léon Fredericq, premier commissaire.

« Le procédé de M. Nolf consiste à explorer, au moyen de trois manomètres enregistreurs, la pression artérielle dans les bouts périphériques des deux artères crurales liées au préalable (pression locale), ainsi que dans le bout central d'une artère (pression centrale).

On sectionne, en outre, les nerfs vasculaires (sciatique et crural) d'une des pattes postérieures. Sur l'animal ainsi préparé, il est facile de décider si telle ou telle substance qui élève ou abaisse la pression artérielle porte son action ou non sur le centre vaso-moteur général. Lorsque le centre vaso-moteur est intéressé (excitation ou paralysie), les variations de pression (hausse ou baisse)

sont peu marquées dans la patte énervée, beaucoup moins certainement que dans la patte à nerfs intacts. Dans cette dernière, les variations sont, au contraire, plus marquées que dans la circulation générale.

Veut-on étudier certaines substances que l'on soupçonne agir directement sur la paroi vasculaire, on prend un animal préparé comme il vient d'être dit, sauf qu'on laisse intacts les nerfs vasculaires des deux pattes. On injecte la substance lentement dans le bout central d'une crurale, de manière à la faire pénétrer d'abord (par les collatérales) dans la patte correspondante. Dans le cas d'une action locale périphérique, cette action se manifeste d'abord dans la courbe du manomètre de la patte correspondante et ultérieurement (et plus faiblement) dans le tracé du manomètre de la pression générale. Le retard de la seconde action sur la première semble bien, comme l'admet l'auteur, correspondre à la durée totale de la circulation. Appliqué à l'étude des injections intravasculaires de propeptone, le procédé montre que cette substance produit une paralysie vasculaire périphérique en même temps qu'une excitation du centre vaso-moteur général.

J'ai l'honneur de proposer à la Classe d'imprimer l'intéressante notice de M. Nolf dans le *Bulletin* de la séance. »

M. Masius déclare se rallier aux conclusions du premier rapporteur.

Ces conclusions sont adoptées par la Classe.

COMMUNICATIONS ET LECTURES.

Les Pavots décorollés et les Insectes visiteurs. — Expériences sur le *Papaver orientale* L.; par Félix Plateau, professeur à l'Université de Gand, membre de l'Académie royale de Belgique, etc.

§ 1. — Introduction.

Le Dr E. Giltay, professeur de botanique à l'École supérieure d'agriculture et forestière de Wageningen (Hollande), réunit, en 1900, à l'Exposition universelle de Paris, les résultats fort intéressants d'une série d'expériences sur les végétaux. Il publia, à cette occasion, une brochure explicative dont il eut l'obligeance de me donner un exemplaire. J'en extrais les passages suivants concernant la décorollation du coquelicot, *Papaver Rhœas* L. (1) :

« L'influence de la corolle pour attirer les Insectes est un sujet dont il a été de nouveau question depuis quelque temps.

On a presque toujours considéré la grande importance de la corolle sous ce rapport comme un fait accompli.

---

(1) E. Giltay, *L'enseignement botanique à l'École supérieure d'agriculture et forestière de Wageningen tel qu'il se trouve représenté à l'Exposition universelle de Paris de 1900*, pp. 14 à 16.

Il y á quelque temps, il s'est élevé pourtant une voix pour une opinion différente (1).

Cependant la corolle peut avoir une grande influence; j'ai entrepris de le démontrer à l'aide du *Papaver Rhœas.*

On trouve à l'Exposition le matériel démonstratif dans des tubes avec de la semence formée dans des conditions différentes.

Nous avons cultivé le susdit *Papaver* dans trois endroits de notre jardin.

1° Dans deux endroits distants de 50 mètres environ et presque d'égale étendue.

2° Dans une cage de treillis (photographie n° 14) impénétrable aux Insectes pollinisateurs.

Dans les deux endroits mentionnés sub 1, nous avons expérimenté avec un nombre égal de fleurs; on enlevait toujours le reste avant la floraison.

Dans une de ces parties, on a laissé les fleurs se développer comme d'ordinaire dans leur état normal.

Dans l'autre partie, on a enlevé la corolle avant l'éclosion des fleurs. Une partie de ces exemplaires décorollés fut plus tard fécondée artificiellement avec le pollen d'un autre exemplaire pour découvrir si la blessure résultée de la décorollation aurait peut-être influencé la formation de la semence.

Le *Papaver* (Pavot) est très propre à de telles expériences : 1° parce qu'il est à peu près infécond par son propre pollen; 2° parce que la castration est très facile; 3° parce qu'une fleur normale donne beaucoup de semence.

On peut voir les résultats dans la boite indiquée. Les voici :

Dans la cage de treillis avec 34 fleurs, il s'est formé très peu de semence (par fleur 0,004 mg.), bien qu'on ait opéré dans 14 fleurs la pollinisation artificielle avec le pollen d'autres fleurs du même exemplaire.

Dans les autres parties, le résultat est également très visible.

Les 215 fleurs décorollées fournirent 10,770 gr. de semence, soit 0,050 par fruit.

---

(1) Allusion à mes travaux.

Les 215 fleurs normales produisirent 25,230 gr. de semence, soit 0,117 par fruit.

Les 28 décorollées qui avaient été plus tard fécondées artificiellement produisirent à peu près autant que les normales, c'est-à-dire 3,220 gr., soit 0,115 par fruit.

En faisant ces expériences, nous avons observé sur les fleurs normales, 24 Abeilles et 8 Bourdons; sur les décorollées, 6 Abeilles, 4 Bourdons et 1 Papillon. »

Avant toute discussion, je déclare être convaincu de la parfaite exactitude du résultat final (matériel) de Giltay.

Ce résultat étant en opposition apparente avec ce que j'ai obtenu dans de multiples observations et expériences qui tendent toutes à démontrer que ni les dimensions ni les couleurs vives des corolles ne jouent de rôle important dans l'attraction des Insectes par les fleurs, il me sembla évident que les recherches de l'auteur devaient être entachées de quelques erreurs d'examen ou de méthode.

J'en relève trois que je crois sérieuses :

1° Dans le but de supprimer les pétales colorés antérieurement aux visites des Insectes, Giltay a enlevé la corolle *avant l'éclosion des fleurs*. Je n'ai pas assisté à ses opérations et ne puis raisonner que d'après son texte; mais il me paraît certain, vu la préfloraison chiffonnée bien connue des Pavots, que la décorollation n'allait pas sans que les fleurs fussent maniées un peu longuement, circonstance qui, à elle seule, rend l'expérience fautive (1).

---

(1) Je montrerai plus loin comment il fallait opérer.

Il est facile de constater, en effet, que des fleurs froissées ou qui ont été en contact plus ou moins prolongé avec la main humaine ne sont plus ou presque plus visitées par les Insectes.

2° Giltay a observé sur les fleurs normales vingt-quatre Abeilles et huit Bourdons, soit trente-deux Insectes, et sur les décorollées, six Abeilles, quatre Bourdons et un Papillon, soit onze Insectes seulement, d'où, *pour le lecteur*, ces deux conclusions erronées : que les visites d'Insectes sont d'une façon générale peu abondantes et que les visites aux fleurs décorollées sont notablement moins nombreuses qu'aux fleurs intactes.

Ces observations de l'auteur, quant aux Insectes, sont évidemment insuffisantes, car, en premier lieu, le *Pavaver Rhœas* est visité par de multiples espèces de Diptères et d'Hyménoptères, ainsi qu'il résulte de la longue liste compilée par P. Knuth (1), et, en second lieu, comme on le verra par la suite de ce travail, les Pavots décorollés sont aussi visités, je dirai même plus visités que les Pavots normaux.

3° Enfin, Giltay ne paraît s'être préoccupé en aucune manière de la façon dont les Insectes se comportent sur les fleurs décorollées et dans les fleurs intactes.

Ces allures très différentes pour les fleurs des deux catégories donnent cependant, ainsi que je le montrerai plus bas, l'explication probable des résultats.

Des recherches du même ordre devaient donc être recommencées en satisfaisant autant que possible aux desiderata ci-dessous :

a. Opérer sur une espèce de Pavot bien visitée, à

---

(1) Knuth, *Handbuch der Blütenbiologie*, II. Band, 1. Teil, S. 64. Leipzig, 1898.

corolle éclatante et d'une observation plus aisée que le *P. Rhœas;*

b. Effectuer la décorollation avant la visite des Insectes en maniant les organes restants le moins possible;

c. Observer les Insectes avec le plus grand soin, tant au point de vue de leur nombre et de leurs espèces qu'au point de vue de leur manière de se comporter dans les fleurs normales et sur les fleurs décorollées.

J'ai consacré à ces expériences les derniers jours des mois de mai et la presque totalité des mois de juin des années 1901 et 1902. Les résultats obtenus sont satisfaisants, mais auraient certainement été plus démonstratifs encore si le temps avait été moins défavorable que pendant le triste été pluvieux que nous venons de subir.

§ 2. — Méthode suivie.

Le choix du *Papaver orientale* L. (Pavot du Levant) était tout indiqué pour les motifs suivants :

1° La plante, vivace, robuste lorsqu'elle est âgée de plusieurs années comme celles de mon jardin, n'exige aucun soin et fleurit toujours abondamment;

2° Les fleurs, du rouge vif le plus éclatant, sont énormes, atteignent souvent plus de 15 centimètres de diamètre et, *dans l'hypothèse d'une attraction des Insectes par les fleurs vivement colorées,* constituent des surfaces attractives typiques;

3° Les étamines, très nombreuses, disposées en six verticilles au moins, produisent en grande quantité un pollen bleu violacé que les Insectes recherchent avec avidité;

4° Lorsque le temps est beau, les fleurs sont très visitées, principalement le matin, et surtout par des Hyménoptères, parmi lesquels l'Abeille domestique est la forme la plus fréquente (1);

5° Les boutons sont dressés et non penchés avant l'épanouissement, ce qui facilite beaucoup certaines parties des opérations.

Les plantes qui ont servi à mes expériences, bien exposées au sud-est, formaient huit fortes touffes distantes de 75 centimètres à 1 mètre les unes des autres.

Un certain nombre de corbeilles hémisphériques très simples, de 20 centimètres de diamètre, en fil de fer galvanisé, fixées à l'extrémité supérieure de piquets en bois (fig. 1), avaient été préparées d'avance pour servir de charpente aux cages en treillis dont je vais parler.

Dès les derniers jours de mai, alors que les plantes de Pavots étaient garnies de boutons déjà bien développés, je choisissais sur chaque touffe un ou deux des boutons les plus avancés (2), je fichais *profondément* en terre, au voisinage de chacun d'eux, un des piquets à corbeille de fil de fer, je liais le pédoncule au piquet, sans pression,

---

(1) Je rappellerai à ce sujet que j'ai montré [*Nouvelles recherches sur les rapports entre les Insectes et les Fleurs*. Deuxième partie : *Le choix des couleurs par les Insectes*, p. 351 (MÉM. DE LA SOC. ZOOLOGIQUE DE FRANCE, t. XII, n° 4, 1899)], par des observations empruntées à d'autres et par mes propres observations, que l'hypothèse suivant laquelle le rouge vif serait antipathique aux Apides est une absurdité.

(2) Remarquer que je ne dis pas *les plus volumineux*. En choisissant les boutons dont l'état indiquait un épanouissement prochain, j'évitais un séjour trop prolongé dans les cages en treillis. La question de volume ne m'a jamais préoccupé.

de façon que le bouton occupât le centre de la corbeille, puis je recouvrais l'ensemble d'un morceau approprié de gaze à mailles fines (1) dont je réunissais les bords, sous la corbeille, au moyen d'un lien.

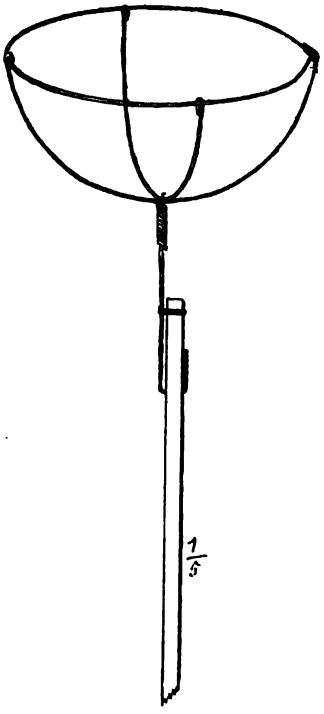


fig. 1

Corbeille en fil de fer fixée à l'extrémité d'un piquet et servant de charpente pour une cage en treillis (1/5).

---

(1) Étoffe légère, blanche, appelée dans le commerce *tarlatane.* Les mailles carrées ont un millimètre et demi de large.

Chacun des boutons ainsi enveloppés se trouvait donc renfermé dans une cage en treillis s'opposant complètement aux visites d'Insectes et permettant cependant le libre épanouissement complet de la fleur (1) (fig. 2, *a*.).

Une précaution à observer est à signaler ici : pendant les quelques jours qui suivent la mise en cage, les pédoncules continuent à s'allonger, et si on ne surveillait pas attentivement les plantes, les boutons toucheraient bientôt la partie supérieure de leur enveloppe et finiraient même par soulever l'étoffe, ce qui amènerait, lors de l'épanouissement, une gêne à éviter. C'est dans ce but que les piquets ont été enfoncés *profondément*, comme je l'ai dit plus haut. Il suffit alors, les liens étant momentanément défaits, de tirer de temps en temps le piquet vers le haut, de façon à faire remonter la cage et à maintenir le bouton au centre de sa partie inférieure.

Le séjour des boutons dans les cages de treillis n'a, ainsi que je l'ai constaté, aucune influence ni sur l'époque (2) ni sur l'accomplissement parfait de l'épanouissement des fleurs, de sorte qu'il est inutile de chercher là une des causes des résultats obtenus.

L'examen des fleurs qui se sont ainsi ouvertes en toute liberté, mais qui, grâce à la cage et aux ligatures, n'ont pas été visitées par les Insectes et n'ont pu être secouées par le vent, confirme un fait intéressant déjà signalé pour les fleurs de *Papaver* placées dans des conditions normales. On y voit, en effet, au moment de l'épanouisse-

---

(1) La partie supérieure de chaque cage était en moyenne à 80 centimètres au-dessus du sol.

(2) J'ai maintes fois vu l'épanouissement simultané de boutons de même âge, les uns encagés, les autres libres.

fig. 2.

Plante de *l'apaver orientale*. On y voit :
En *a*, un bouton enfermé dans sa cage en treillis;
En *b*, une fleur décorollée;
En *c*, une fleur normale (1/8).
Cette figure, destinée à faire comprendre clairement les procédés employés et à montrer, en outre, la grande différence d'aspect entre la fleur décorollée et la fleur entière, est incomplète en ce sens qu'au lieu d'une seule fleur normale, la plante en portait, en général, plusieurs, parfois même un grand nombre.

ment de la corolle, que les étamines internes sont encore inclinées sur le disque étoilé formé par les stigmates, que les anthères se sont ouvertes et que du pollen en assez grande quantité est tombé sur les extrémités périphériques des rayons stigmatiques.

Il y a donc, chez le *Papaver orientale*, une véritable autofécondation que d'autres auteurs ont observée chez les *P. Rhœas*, *P. alpinum* et *P. somniferum* (1).

D'après H. Hoffmann et E. Giltay pour le *P. Rhœas* et d'après Hoffmann pour le *P. alpinum*, cette autofécondation spontanée ne serait guère suivie d'effets; enfin, d'après Knuth, elle ne donnerait que des résultats irréguliers chez le *P. somniferum*. Je suis persuadé qu'il en est à peu près de même chez le *P. orientale*, que l'autofécondation y est peu efficace et que ce fait joue, dans les expériences effectuées à l'aide de Pavots, un rôle des plus importants fournissant, ainsi que je le montrerai, une partie de l'explication de ce qu'on obtient.

Ceci dit, je reviens à l'exposé de mes procédés. Une fleur étant ouverte dans sa cage de treillis, j'effectuais la décorollation comme suit : j'enlevais d'abord doucement la coiffe de gaze, puis, le pédoncule floral restant lié au piquet, ce qui maintenait la fleur en place, je saisissais successivement de la main gauche chacun des pétales par le bord et le coupais à la base, au moyen de bons petits ciseaux neufs ne servant qu'à cet usage et tenus de la main droite. Avec un peu d'adresse, on arrive ainsi à supprimer

(1) J. Mac Leod, *Over de bevruchting der Bloemen in het kempisch gedeelte van Vlaanderen*, tweede deel (Botanisch Jaarboek uitgegeven door het kruidkundig Genootschap Dodonæa, t. VI, n° 485, blz. 184, Gent, 1894). — Kerner et Knuth, dans P. Knuth, *Handbuch*, etc., op. cit., SS. 63, 64 und 65

tout le périanthe coloré (1) sans amener de secousses et sans toucher ni les étamines ni l'ovaire (2).

La décorollation terminée, je déliais momentanément le pédoncule pour enlever la corbeille de fil de fer, puis, celle-ci supprimée, je liais de nouveau ce pédoncule au piquet (fig. 2, *b*). Toute l'opération s'accomplissait aisément en quelques minutes.

fig 3.

Fleur décorollée de grandeur naturelle et façon de se comporter d'une Abeille pour récolter le pollen sur cette fleur.

Ainsi décorollée, une fleur de *P. orientale* n'offrant à la vue que son disque stigmatique et une couronne d'étamines d'un bleu violacé foncé, ne mesure plus que 5 centimètres de diamètre; elle a une vague ressemblance avec

(1) Aucun fragment appréciable de pétale rouge ne doit rester.
(2) Il sera dit plus loin ce que je faisais des pétales enlevés.

un assez laid capitule de composée dont les étamines figureraient les fleurons périphériques (fig. 3). Le contraste frappant déterminé par les différences de dimensions et de coloration entre la fleur décorollée et les brillantes fleurs intactes rend les expériences aussi démonstratives que possible. Il donne à l'étude des allures des Insectes un haut intérêt.

Les boutons enfermés dans les cages de treillis ne s'ouvrant pas tous à la fois, les décorollations se succédèrent lentement pendant une série de jours durant lesquels j'utilisais le matériel pour encager des boutons nouveaux. J'arrivai ainsi à décoroller trente fleurs (dix en 1901 et vingt en 1902).

Comme, entre-temps, les boutons laissés libres s'épanouissaient successivement, j'avais, chaque jour d'observation, sous les yeux, un certain nombre de fleurs décorollées anciennes ou fraîches et des fleurs intactes. Ainsi, *à titre d'exemple*, emprunté à mes notes d'expériences :

18 juin 1902 : 2 fleurs décorollées fraîches ;
12 fleurs décorollées anciennes ;
25 fleurs libres intactes.

Les nombres de fleurs à surveiller à la fois n'étant jamais très considérables, il était assez aisé de pointer sur un carnet les visites des Insectes fécondateurs.

Les opérations décrites ci-dessus furent poursuivies en 1901 et en 1902 jusqu'à la chute des pétales de la dernière fleur intacte. Soixante-dix fleurs normales ont ainsi été observées, ce qui porte à cent le nombre total des fleurs décorollées et intactes ayant servi aux expériences (1).

---

(1) Ce chiffre 100 n'a pas été cherché, il est le résultat du hasard.

L'aspect des fleurs décorollées se modifie graduellement : le jour de la décorollation, les anthères sont, je l'ai déjà dit, couvertes de pollen d'un bleu violacé foncé ; vingt-quatre heures après, à moins qu'il n'ait plu, l'apparence est encore à peu près la même, bien que les anthères aient perdu leur velouté. Au bout de quarante-huit heures, les anthères deviennent grisâtres. Des étiquettes attachées aux piquets indiquaient du reste les dates de décorollation et permettaient toujours de s'assurer si un Insecte s'adressait à une décorollée récente ou vieille.

La pluie a ici une action caractéristique dont il faut aussi tenir un compte sérieux pour l'interprétation des résultats; chez les fleurs décorollées où les étamines ne sont protégées par rien, la pluie les délave complètement, enlevant tout le pollen présent ; chez les fleurs intactes, au contraire, les pétales qui se rapprochent plus ou moins lorsque le temps est couvert constituent un abri protecteur s'opposant à l'altération et à l'entraînement du pollen. D'où, pour les fleurs normales, un avantage sur les fleurs décorollées. Or, il a beaucoup plu en juin 1902, et des accidents du genre indiqué ont eu lieu plusieurs fois.

§ 3. — Faits présentés par les Insectes.

On sait que les Pavots ne produisent pas de nectar et sont exclusivement des fleurs à pollen ; ils ne sont visités, comme le prouvent les listes publiées et comme je l'ai constaté à nouveau moi-même, que par des Insectes mangeant le pollen ou récoltant le pollen : Coléoptères, Orthoptères Forficulides, Diptères et Hyménoptères. Les Insectes exclusivement suceurs, tels que les Lépidoptères,

les négligent absolument, malgré les couleurs vives des corolles, et l'unique Papillon signalé par Giltay est une exception rarissime, une véritable anomalie (1).

Mes observations sur les Insectes visitant le *Papaver orientale* eurent presque toutes lieu le matin et présentèrent, suivant les circonstances, des durées variant entre une et trois heures. Le temps total qui y fut consacré est de vingt et une heures quarante-cinq minutes.

Quoique les fleurs normales et les fleurs décorollées fussent souvent visitées simultanément, je décrirai d'abord, d'une façon séparée, ce qui se passait pour les unes et les autres.

A. — *Dans les fleurs intactes.*

Il a été dit par les auteurs qui ont écrit sur la fécondation des Pavots que les Insectes déterminent la fécondation croisée parce que, arrivant dans une fleur déjà chargés de pollen, ils commencent par se poser au centre, sur le disque stigmatique, avant de s'adresser aux anthères. Je ne m'inscris pas en faux contre ces descriptions, mais je puis assurer que les choses ne se passent pas tout à fait ainsi chez le *Papaver orientale*.

L'Hyménoptère, l'Abeille domestique par exemple, qui s'adresse à une de ces fleurs se pose presque toujours d'abord sur un des pétales, pénètre ensuite en général dans la fleur en passant entre deux pétales adjacents et

(1) Les auteurs comme H. Müller, P. Knuth, etc., qui ont publié des listes d'Insectes visitant les diverses espèces de Pavots, ne signalent aucun Lépidoptère.

s'insinue finalement entre le périanthe et la couronne d'étamines (1) (fig. 4).

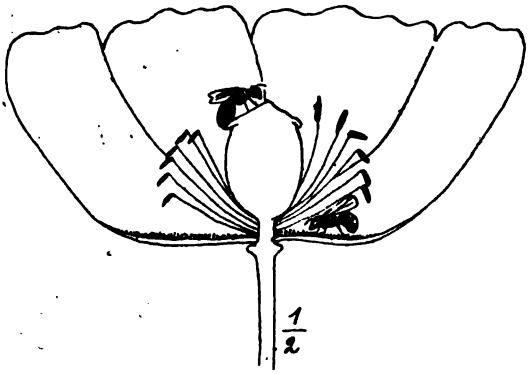


fig. 4

Coupe d'une fleur intacte et manière de se comporter des Insectes dans cette fleur (1/2).

En récoltant surtout l'abondant pollen tombé au fond de la corolle, l'animal secoue, par ses mouvements continuels, l'ensemble des anthères reposant sur son dos, de façon à projeter du pollen dans tous les sens et évidemment sur les stigmates. Comme l'Abeille se poudre ainsi entièrement et pénètre poudrée dans une autre fleur, il est vraisemblable qu'une petite partie du pollen étranger qu'elle apporte soit projetée, par les secousses

(1) Constaté non seulement à satiété sur les *P. orientale* de mon jardin, mais aussi sur les fleurs de la même espèce aux jardins botaniques de Gand et de Bruxelles.

imprimées aux anthères, en même temps que le pollen de la fleur même.

Mais il y a plus; l'Insecte en se promenant dans la fleur piétine de temps à autre sur le disque stigmatique, détail de la plus haute importance et qui ne se présente presque jamais sur les fleurs décorollées.

Pour ce motif, j'admets, avec mes prédécesseurs, que les visites d'Insectes aux fleurs normales y amènent la fécondation croisée.

B. — *Sur les fleurs décorollées.*

Ici les faits sont totalement différents, et *malgré l'arrivée d'Insectes nombreux,* la fécondation croisée est nulle ou réduite à un minimum.

L'Hyménoptère qui se rend à une fleur décorollée ne se pose pas sur les stigmates. N'ayant plus à sa disposition le support constitué par les pétales, *il vole directement aux organes mâles* et se suspend immédiatement à une des étamines qui, alors, entraînée par le poids de l'Insecte, prend une position verticalement descendante, l'anthère pendant plus bas que l'ovaire.

L'Abeille domestique (*Apis mellifica*) se suspend à une des étamines au moyen de ses mandibules et des pattes de la première paire. Elle brosse activement le pollen à l'aide des pattes de deuxième et de troisième paire, de façon à charger les corbeilles de ses membres postérieurs (fig. 3).

Le pollen de cette étamine étant recueilli, l'Abeille lâche l'organe qui reprend assez doucement sa place normale, puis l'Insecte décrivant une petite courbe au vol va se suspendre à une étamine voisine.

L'*Halictus sexnotatus* et d'autres de taille analogue se comportent exactement de même.

Si enfin l'Insecte est très petit, comme l'*Oxybelus uniglumis*, il se suspend encore à l'étamine, mais en enveloppant complètement l'anthère de ses pattes et de son corps.

Les visites aux fleurs décorollées, avec les allures que je viens de décrire, sont abondantes et durent chacune un temps appréciable pouvant parfois atteindre cinq et six minutes. *A titre d'exemple*, je transcris mes notes du 22 juin 1902 :

Durée de l'observation : 1 heure 45 minutes.
Il y a en présence : 1 fleur décorollée fraîche;
18 fleurs décorollées anciennes ;
13 fleurs intactes.

L'unique fleur décorollée fraîche reçoit les visites suivantes :

	1	*Apis mellifica*,	travaille aux étamines	pendant	1 minute.
	2	—	—	—	3 minutes.
	3	—	—	—	5 minutes.
A la fois	4	*Halictus sexnotatus*	—	—	3 minutes.
	5	*Apis mellifica*	—	—	1 minute.
	6	—	—	—	2 minutes.
	7	—	—	—	3 minutes.
	8	—	—	—	0 minute, 30 secondes.
	9	—	—	—	0 minute, 30 secondes.
	10	—	—	—	2 minutes.
	11	—	—	—	quelques secondes.
	12	—	—	—	quelques secondes.
	13	—	—	—	0 minute, 30 secondes.
	14	—	—	—	2 minutes.
	15	—	—	—	4 minutes.
	16	*Halictus sexnotatus*	—	—	2 minutes, 30 secondes
A la fois	17	*Halictus sexnotatus*	—	—	6 minutes.
	18	*Apis mellifica*	—	—	quelques secondes.
	19	—	—	—	quelques secondes.
	20	—	—	—	1 minute, 30 secondes.

Pendant ce temps, les 13 fleurs intactes ont reçu en tout 56 visites d'Insectes; si l'on divise ce nombre par 13, on trouve que chacune des fleurs normales n'a été visitée que 4.3 fois, alors que la décorollée l'a été 20 fois.

Ce que je viens de résumer ici pour le 22 juin 1902 se reproduisait, avec quelques variantes, chaque jour de beau temps, pourvu qu'il y eût une ou des fleurs décorollées fraîches présentes, et cependant, comme Giltay l'a constaté chez le *Papaver Rhœas* et comme je l'ai obtenu, ainsi qu'on le verra plus loin, pour le *Papaver orientale*, le poids moyen des graines fourni par chaque fleur décorollée a été inférieur au poids moyen de graines produit par chacune des fleurs intactes.

Est-ce l'absence de la corolle qui est cause du déficit présenté par les fleurs décorollées?

La réponse est *non* si l'on considère la corolle comme organe attractif, puisque, je le répète, les visites à chaque fleur décorollée ont été plus abondantes que les visites à chaque fleur normale.

La réponse est *oui* si l'on considère uniquement la corolle comme un support, puisque, d'après ce que j'ai expliqué, la corolle étant supprimée, l'Insecte ne peut plus que se suspendre successivement à un certain nombre d'anthères qu'il entraîne bien en dessous de l'ovaire. Il a beau effectuer des mouvements, le pollen étranger qu'il apporte ne tombera pas sur les stigmates et la fleur reste réduite à l'autofécondation peu efficace qui a accompagné son épanouissement.

C. — *Sur l'ensemble des fleurs décorollées et des fleurs intactes.*

Nous venons de voir ce qui se passait d'une part dans les fleurs normales et d'autre part sur les fleurs privées de corolle; mais les unes et les autres étaient simultanément présentes; les Insectes visiteurs se les partageaient. La description de leurs allures offre un intérêt réel et me permettra en outre de répondre à quelques objections.

Les fleurs intactes étant, dans mes expériences, mélangées aux fleurs décorollées, le lecteur suggérera immédiatement l'idée que les Insectes étaient attirés vers les Pavots par la coloration brillante des fleurs normales.

Sans nier que le contraste violent entre ces dernières fleurs et le fond général de verdure fut une des causes de l'arrivée des Insectes, j'estime, pour la série des motifs énumérés ci-dessous, que l'éclat des corolles ne jouait qu'un rôle très secondaire ; en effet :

1° Les Hyménoptères, Diptères, etc., recherchaient uniquement et avec avidité le pollen. Or, chez les fleurs décorollées fraîches, toutes les nombreuses étamines couvertes de pollen abondant sont directement offertes à la convoitise des animaux, au lieu d'être partiellement enveloppées par des pétales.

2° Certains jours d'observation, alors que des fleurs décorollées étaient bien visitées, il me fut impossible de constater aucune visite dans les fleurs, pourtant multiples et fraîches, restées entières. Tel fut le cas les 5 juin 1901 et 11 juin 1902. Je trouve à ce sujet dans mes notes, que des Abeilles qui travaillèrent chacune durant quatre et cinq minutes sur des fleurs décorollées partaient de temps en temps, mais que l'attraction déterminée par le pollen était telle qu'elles se bornaient à décrire en l'air des courbes de 1 mètre de diamètre, sans s'inquiéter des fleurs normales et pour revenir aussitôt à la fleur

décorollée, comme si elles ne pouvaient s'arracher au désir de récolter encore un butin si enviable.

3° Cinq jours de suite, les 18, 19, 20, 21 et 22 juin 1902, j'ai assisté au fait suivant : à peine une fleur épanouie dans sa cage de treillis était-elle décorollée qu'y arrivait une Abeille n'attendant parfois pas que je me fusse éloigné.

Tantôt l'Insecte venait de la campagne, tantôt, comme le 19 juin, il abandonnait une fleur intacte pour la décorollée.

4° Je n'ai pas de ruches. Les Abeilles qui butinent sur les plantes de mon jardin viennent de l'extérieur et doivent franchir un mur de 2 mètres de haut. Je connais le trajet qu'elles effectuent et il m'est donc facile de constater si un de ces Insectes arrive directement du rucher. Dans ces conditions, je puis affirmer que maintes fois les Abeilles venant de loin se portaient d'abord vers les fleurs décorollées, s'adressant parfois à une décorollée ancienne avant de s'arrêter à une décorollée fraiche, restant plus ou moins longtemps sur cette dernière et ne volant *qu'après* vers une fleur intacte.

L'*Halictus sexnotatus* a présenté des faits semblables, séjournant sur une fleur décorollée avant de se rendre à une fleur normale.

On dira que les Hyménoptères avaient appris, par expérience, à aller de préférence aux fleurs décorollées. Soit, mais si les fleurs ayant conservé leurs pétales étaient réellement plus attractives pour eux, l'expérience en question n'eût pas été acquise.

5° Tandis qu'elles butinaient sur une fleur décorollée fraiche, les Abeilles effectuaient souvent quelques courbes vers l'une des fleurs intactes qu'elles effleuraient au passage; mais, dans la grande majorité des cas, elles montraient *alors* une indifférence complète pour cette fleur normale, malgré sa beauté et sa couleur, et revenaient sûrement à la fleur décorollée.

6° Pendant les expériences, il y avait dans le jardin des milliers de fleurs de Fraisier et quantité de fleurs de *Salvia*, d'*Anchusa*, de *Saxifraga*, etc., attirant les Hyménoptères par leur pollen et leur nectar, et cependant on voyait une partie de ces Insectes s'adresser aux Pavots décorollés, preuve de la grande attraction qu'exerçaient ceux-ci.

7° Au début de mes essais, lorsque je décorollais une fleur de *Papaver orientale*, je recueillais et détruisais soigneusement les pétales détachés, mais bientôt, voyant ce qui se passait pour les pétales tombés normalement des fleurs laissées entières, je cessai de supprimer les pétales coupés que j'abandonnais sur le sol.

Je constatai ainsi que *jamais* ni les pétales tombés des fleurs fanées, *ni les pétales récemment détachés* des fleurs décorollées, malgré leur grande surface et leur belle coloration rouge, ne sont visités, même un instant, par les Insectes (Abeilles surtout) volant sur les Pavots.

J'ai été très satisfait de faire cette observation, non seulement parce qu'elle prouve une fois de plus que la coloration n'a qu'un rôle attractif minime, mais aussi parce qu'elle répond nettement à une des multiples critiques de A. Forel.

Ayant vu, lors d'observations faites il y a quelques années sur les visites d'Insectes à des *OEnothera biennis* décorollées (1), que les Abeilles se posaient pendant un moment, pour les examiner, à la surface des pétales jaunes coupés gisant à terre, j'attribuai cet acte à ce que les pétales frais provenant de fleurs nectarifères et odorantes avaient conservé une certaine odeur.

Forel rejette cette explication ; d'après lui, les Abeilles allaient aux pétales tombés d'*OEnothera* parce qu'ils sont voyants (2).

Pourquoi alors ne vont-elles pas aux pétales fraîchement coupés de *Papaver orientale* bien autrement voyants, pour nous du moins?

Si mon savant contradicteur avait réfléchi qu'au printemps les Abeilles, par centaines, visitent les pétales tombés, nectarifères et odorants, de l'Abricotier et négligent en même temps, ou les semaines suivantes, les pétales tombés et presque sans odeur de quantité d'autres arbres fruitiers, il se fût moins hâté de conclure.

Ces détails montrant que l'attraction par l'éclat des corolles n'a qu'une faible importance étant exposés, il me reste à signaler encore quelques particularités curieuses concernant les rapports entre les Insectes et les Pavots décorollés.

L'attraction par le pollen d'une fleur décorollée fraîche est si grande qu'assez souvent la même fleur est

---

(1) PLATEAU, *Comment les fleurs attirent les Insectes*, deuxième partie (BULL. DE L'ACAD. ROYALE DE BELGIQUE, 3e sér., t. XXXII, n° 11, novembre 1896).

(2) FOREL, *Critique des expériences faites dès 1887, avec quelques nouvelles expériences*, troisième partie, p. 48 (RIVISTA DI BIOLOGIA GENERALE, nos 1-2, vol. III, Como, 1901).

occupée en même temps par deux ou trois Insectes se disputant littéralement la place. J'ai noté les cas suivants et leur fréquence :

2 Abeilles en même temps.	9 fois.
3 Abeilles en même temps.	2 fois.
1 Abeille et 1 *Halictus* en même temps . .	2 fois.
2 Abeilles et 1 *Halictus* en même temps. .	1 fois.
1 *Halictus* et 1 *Oxybelus* en même temps .	1 fois.
2 *Oxybelus* en même temps	1 fois.

Dans ces conditions, si les animaux, comme les Abeilles, sont un peu volumineux, ils se heurtent à tout bout de champ en se suspendant aux étamines et se gênent mutuellement. A chaque instant, l'un des individus, heurté par son rival, partait en se dirigeant vers des fleurs normales, mais neuf fois sur dix il se bornait à voleter un instant autour de ces dernières, pour les abandonner aussitôt et revenir avec obstination à la fleur décorollée (1).

J'ai déjà dit plus haut (§ 2) que les fleurs de *Papaver orientale* décorollées depuis quelques jours diffèrent très nettement, par l'aspect grisâtre de la couronne d'étamines, des décorollées récentes où les étamines sont couvertes d'un pollen abondant bleu violacé. L'observateur ne saurait se tromper, mais l'erreur que l'homme ne fait pas, l'Insecte la commet de temps à autre.

Fréquemment des Abeilles butinant sur une fleur décorollée fraîche du jour même, la quittaient pour se porter

---

(1) Il est bien entendu que dans mes annotations, j'ai toujours compté comme *une seule* visite la totalité du séjour de l'Insecte sur la fleur décorollée, sans me préoccuper de ses départs momentanés.

sur l'une ou l'autre des fleurs décorollées anciennes à anthères grisâtres; elles n'y restaient qu'un court instant après avoir constaté soit par l'odorat, soit par le toucher, soit par la vue, qu'il n'y avait rien à récolter et les quittaient tantôt pour se rendre à une fleur normale, tantôt pour revenir à la fleur décorollée fraîche qu'elles venaient d'abandonner.

Bien que l'erreur fût courte, elle était incontestable et rentre dans la série des erreurs nombreuses commises par les Hyménoptères auxquelles j'ai consacré une notice dans les *Annales de la Société entomologique de Belgique* (1).

§ 4. — Résultats quant aux visites des Insectes.

Pour simplifier, je réunis en un ensemble les résultats obtenus en 1901 et 1902.

Les observations, commencées à dater de la première décorollation, ont été réparties sur vingt-trois jours dont cinq ont été marqués par un temps détestable et par conséquent par l'absence totale d'Insectes. Il est hors de doute que les chiffres que je donne ci-après eussent été plus importants si ces cinq journées n'avaient pas été entièrement perdues.

La durée totale des observations utiles, par beau temps, sur les Insectes visiteurs a été de vingt et une heures quarante-cinq minutes.

---

(1) Plateau, *Observations sur les erreurs commises par les Hyménoptères visitant les fleurs* (Ann. de la Soc. entomologique de Belgique, t. XLVI, p. 113, 1902).

Les visites constatées se sont réparties comme suit :

		Sur les 30 fleurs décorollées. Nombre de visites.	Dans les 70 fleurs normales. Nombre de visites.
Hyménoptères	Apis mellifica	97	121
	Megachile centuncularis	1	1
	Osmia aurulenta	0	1
	Halictus sexnotatus	19	18
	Oxybelus unigiumis	14	29
	Petit Hyménoptère indéterminé	0	1
Diptères	Melanostoma mellina	4	0
	Syrphus corollae	1	0
Coléoptères	Telephorus lividus (1)	1	1
	TOTAL	137	TOTAL 172

Les chiffres des totaux sont analogues, mais ils acquièrent une signification très importante si l'on songe que les fleurs normales étaient plus de deux fois plus nombreuses que les fleurs décorollées.

En divisant, pour chaque catégorie, le nombre des visites d'Insectes par le nombre des fleurs, on trouve que, dans le même temps :

Chacune des 30 décorollées a reçu, en moyenne, 4.5 visites.
Chacune des 70 normales — 2.4 visites seulement.

Les visites aux fleurs normales ont donc été environ moitié moins abondantes qu'aux fleurs décorollées.

Je me rends parfaitement compte que tous ces chiffres sont plus ou moins approximatifs, qu'un certain nombre

(1) Les *Telephorus* sont carnassiers mais s'observent fréquemment dans toutes espèces de fleurs. Ceux que j'ai vus sur les Pavots mangeaient probablement le pollen, car ils restaient longtemps et tiraillaient les étamines. L'un a été remarqué le 8 juin 1901, l'autre, le 20 juin 1902. C'étaient donc bien des individus différents.

de pénétrations d'Insectes dans les fleurs intactes ont dû m'échapper et que de petites erreurs ont été peut-être commises, mais en mettant les choses au pis, il reste établi que les fleurs décorollées de *Papaver orientale* sont bien visitées et le sont plus que les fleurs normales.

§ 3. — Résultats quant au poids des graines.

J'ai expliqué plus haut (§ 3) pourquoi, malgré de multiples visites d'Insectes, les fleurs de Pavots décorollées en sont à peu près réduites à une autofécondation peu efficace, tandis qu'avec un nombre de visites moindre, les fleurs restées entières bénéficient de la fécondation croisée. C'est là qu'il faut chercher la cause des résultats obtenus par Giltay et que les miens, comme on va le voir, confirment assez bien.

J'ai opéré de la manière suivante : en 1901 et en 1902, le surlendemain de la chute des pétales de la dernière fleur intacte (fin juin), tous les pédoncules portant les fruits furent liés à des piquets afin d'éviter, lors de la maturité, une déperdition possible de graines déterminée par les oscillations produites par le vent. Des étiquettes attachées aux pédoncules des fruits des fleurs décorollées rendaient toute confusion impossible.

Aucune différence importante de volume ne distinguait les fruits des fleurs décorollées des fruits des fleurs normales. Tout au plus, en 1901, semblait-il y avoir un léger avantage en faveur des décorollées, l'inverse se présentant, du reste, en 1902.

Au bout d'un mois de séjour en plein air (fin juillet), toutes les capsules entièrement mûres et sèches furent cueillies. Celles provenant des fleurs décorollées et celles

provenant des fleurs intactes furent déposées séparément dans deux boîtes ouvertes placées exactement dans les mêmes conditions, c'est-à-dire l'une à côté de l'autre dans la même chambre.

Le tout, afin de dessiccation complète, a été laissé ainsi durant un mois encore.

Ce n'est donc qu'au commencement de septembre que les capsules des deux catégories furent soigneusement ouvertes et vidées pour procéder aux pesées de graines produites. Ces pesées donnèrent :

Pour les 70 capsules de fleurs intactes		21gr,07
— 30	— décorollées . .	6gr,50

Ce qui fait, en divisant ces poids par les nombres respectifs de capsules de chaque espèce :

Moyenne par capsule de fleur intacte.	0gr,301
— — décorollée . . .	0gr,216

Les fleurs normales ont donc donné plus de graines que les fleurs décorollées.

Le rapport du poids moyen de graines fourni par une fleur normale au poids moyen de graines donné par une fleur décorollée est 1.39, c'est-à-dire beaucoup moins du double.

L'infériorité manifestée par les fleurs décorollées de *Papaver orientale* n'est cependant pas aussi accusée que dans les expériences de Giltay sur le *Papaver Rhœas*, car si l'on calcule le même rapport à l'aide des chiffres fournis par cet auteur, on obtient 2.34, chacune de ses fleurs normales ayant donc fourni plus de deux fois le poids de graines donné par une fleur décorollée.

J'ai voulu, enfin, m'assurer si les graines des fleurs décorollées de *P. orientale* offriraient les mêmes facultés

germinatives que celles des fleurs laissées entières. J'ai employé à cet effet les produits de l'essai de 1901.

Le 23 février 1902, des quantités égales de graines des deux catégories ont été semées à la même heure dans du terreau identique, contenu dans deux séries de quatre pots de mêmes dimensions et étiquetés.

Les huit pots ont été placés à la même exposition dans une serre froide et, pour plus de certitude, furent rangés en les alternant.

Le 8 mars, soit après treize jours, les graines des deux catégories germaient. Ce jour-là et les jours suivants, jusqu'au moment du repiquage en pleine terre, il a été impossible de constater la moindre différence ni comme nombre approximatif, ni comme vigueur, entre les plantes obtenues.

Par conséquent, bien que les fleurs décorollées produisent moins de graines, celles de ces graines venues à bien possèdent les mêmes facultés germinatives que les graines des fleurs normales.

§ 6. — Conclusions.

1° Ainsi que l'avait déjà observé le Dr E. Giltay, les Pavots auxquels on enlève la corolle avant toute visite d'Insectes produisent moins de graines que ceux auxquels on a laissé les pétales;

2° Ce résultat ne provient vraisemblablement pas de la suppression d'organes colorés destinés à jouer un rôle attractif; en effet :

3° Les fleurs décorollées de *Papaver orientale* (1) reçoi-

(1) On remarquera que j'évite de généraliser. Je n'affirme que ce dont j'ai été témoin pour les fleurs d'une espèce déterminée.

vent autant ou même plus de visites d'Insectes que les fleurs normales, malgré les dimensions et le vif éclat des pétales de ces dernières;

4° Le résultat (toujours pour le *P. orientale*) tient à la façon différente de se comporter des Insectes visiteurs vis-à-vis des deux catégories de fleurs. Recherchant exclusivement le pollen, ils se suspendent aux étamines des fleurs décorollées qu'ils entraînent, par leur poids, plus bas que l'ovaire et ne déterminent ainsi aucune projection ni du pollen de la fleur, ni de pollen étranger, sur les stigmates.

Dans une fleur intacte, au contraire, ils s'insinuent entre le fond de la corolle qui leur sert ici de support et la couronne d'étamines qu'ils secouent vivement par leurs mouvements. Ils piétinent aussi de temps en temps sur le disque stigmatique;

5° Dans ces conditions, la fleur décorollée en est réduite à l'autofécondation peu efficace due à la chute de son propre pollen lors de l'épanouissement, tandis que la fleur normale bénéficie très probablement de la fécondation croisée.

Par conséquent, malgré des visites d'Insectes multiples, la fleur décorollée ne peut produire que peu de graines, alors que la fleur intacte, n'eût-elle été visitée que par quelques animaux, produira des graines en abondance;

6° Les graines en moindre nombre formées dans les fleurs décorollées ont les mêmes facultés germinatives que les graines développées dans les fleurs normales.

Établissement de l'existence de deux phases successives dans le phénomène de l'électrisation dite par influence;
par P. De Heen, membre de l'Académie.

Afin de permettre au lecteur de saisir notre pensée aussi clairement que possible, nous avons cru utile d'introduire, dès le début de cette note et d'une manière succincte, la conception théorique que nous nous faisons du phénomène électrique dit statique; il sera ainsi aisé de relier la succession des faits que nous examinerons.

Nous admettrons que la surface des corps à l'état neutre est revêtue par un très grand nombre d'éléments tourbillonnants *d* (fig. 1), affectant la forme de disques aplatis dont le plan est parallèle à la surface elle-même.

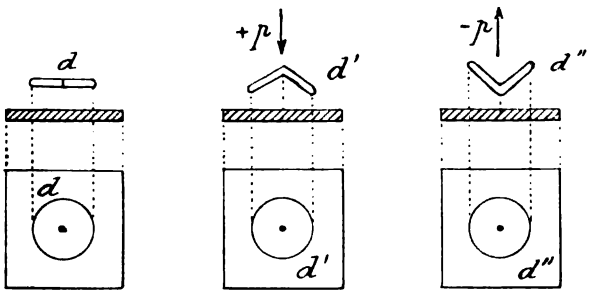


FIG. 1.

Si à un moment donné il se produit un accroissement de pression de l'éther *p* dans le milieu ambiant, le tour-

billon s'infléchira, ainsi que cela est indiqué en *d'*, de manière à réaliser un cône de révolution dont la base est dirigée du côté de la surface, *et au moment de la production du phénomène, le corps tout entier se déplacera ou tendra à se déplacer dans le sens de la flèche* p : *il y aura répulsion*. Nous aurons réalisé les apparences de l'électricité positive. Si, au contraire, il se produit une dépression *p* de l'éther, l'action se produira en sens contraire, le sommet du cône sera tourné vers le plan, *le corps tout entier tendra à se déplacer dans le sens de la flèche* p, et nous aurons réalisé les apparences de l'électricité négative.

Tout développement d'électricité positive sur une surface correspond à un accroissement permanent de la pression de l'éther dans le voisinage de cette surface, et inversement pour les surfaces électrisées négativement.

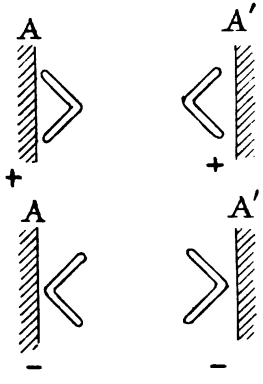


Fig. 2.

Il résulte de ceci que si nous développons à un moment donné de l'électricité positive sur une surface A (fig. 2), c'est-à-dire un accroissement de pression de l'éther, il se produira instantanément, sur une surface voisine A', de l'électricité de même nom, *et cette surface sera repoussée*.

Si nous communiquons de l'électricité négative à la surface A, l'inverse aura lieu, A' s'électrisera négativement *et sera attirée*.

Tel est le phénomène *instantané* d'électrisation auquel nous avons donné le nom d'*induction magnétostatique*.

Mais à cette première action en succédera immédiatement une autre, que l'on désigne sous le nom d'*influence*, car une fois les tourbillons formés positivement ou négativement par le mécanisme que nous venons d'indiquer, ils subissent les actions mutuelles connues; les électricités de noms contraires s'attirent, les électricités de même nom se repoussent. Cette particularité est la conséquence de la faculté que possèdent les tourbillons élémentaires de se raccorder ou de ne pas se raccorder aux tourbillons voisins par l'intermédiaire de l'éther ambiant. Si l'on considère, en effet, deux tourbillons élémentaires, *a*, *b* (fig. 3), l'éther intermédiaire ne tardera pas à prendre part au mouvement tourbillonnant, les deux tourbillons seront raccordés et il y aura attraction. Si, au contraire, les deux tourbillons sont de même signe, ainsi que cela est indiqué figure 2, il se développera toujours une répulsion lorsque l'influence a le temps de se manifester.

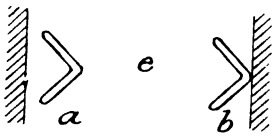


Fig. 3.

Donc le premier phénomène est instantané, le deuxième lui succède immédiatement et exerce une action permanente.

Supposons, à titre d'application, que l'on considère deux plateaux conducteurs A et B (fig. 4), dont l'un (A) reçoit *instantanément* une charge positive par exemple. *Instantanément* aussi se développera sur le conducteur B une charge positive, ainsi que cela est indiqué en A, B. Mais un instant après interviendra le phénomène de

l'influence, qui repoussera les éléments de la face *cd* de même nom sur la face *ab* et réciproquement. Et nous aurons en A', B' la représentation qui correspond au phénomène connu de l'influence. ***Dans la première comme dans la deuxième phase, l'électricité positive est toujours la seule apparente.***

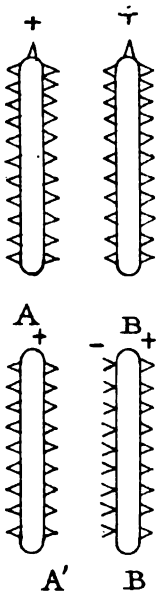


FIG. 4.

L'induction détermine donc la grandeur de l'angle du sommet du *cône électron;* l'influence peut modifier son orientation suivant le mécanisme que nous indiquons ou suivant un autre que l'on peut imaginer.

L'électron se comporte comme un objet déformable soumis à l'action d'une pression; lorsque la pression cesse de s'exercer, il revient à sa forme primitive. C'est ce qui arrive lorsque l'on éloigne l'inducteur ou lorsqu'on le décharge; l'induit se décharge alors également. Mais si nous supposons le corps déformable soumis à l'action d'un jet liquide ou gazeux, il subit la même déformation, mais il pourra la conserver après l'action, lorsque la projection aura cessé de se produire. C'est ce qui arrive si l'on soumet l'induit à l'action de l'aigrette, même en interceptant une lame diélectrique, de manière à éviter tout transport direct de l'électricité, comme nous le verrons. Mais on arrête complètement l'effet en plaçant

cette lame diélectrique contre les pointes inductrices ou dans le voisinage immédiat. La production du jet d'éther résultant de la projection de particules électrisées est ainsi enrayée.

Nous avons même remarqué que cette induction permanente se réalise avec un inducteur électrisé quelconque non muni de pointes apparentes. Il se développe toujours des aigrettes visibles ou invisibles dans l'obscurité. On peut en arrêter l'effet ainsi que nous l'avons dit.

Voici l'expérience fondamentale à l'aide de laquelle nous avons démontré le phénomène magnétostatique se rapportant à la première phase.

Si l'on suspend à l'aide d'un fil de cocon une balle de sureau recouverte d'une feuille d'or entre les deux plateaux d'un condensateur et à égale distance de chacun d'eux (les deux plateaux étaient placés à environ 30 centimètres l'un de l'autre), si ensuite ces plateaux sont reliés aux pôles positif et négatif d'une machine de Holtz sans condensateur, *la machine étant préalablement mise en marche avant toute opération*, au moment où l'on retire *brusquement* le déflagrateur de manière à produire l'électrisation instantanée des plateaux, on remarque que *la balle de sureau est fortement projetée vers le plateau négatif*. Nous avons même constaté que le même effet continue à s'observer, alors même que l'on déplace considérablement la balle de sureau soit vers le plateau positif, soit vers le plateau négatif. Or si, dans ces conditions, on remplace la balle de sureau par une petite sphère conductrice fixe, mise en communication avec un électroscope, on observe que les charges ainsi produites sont de noms contraires dans les deux positions considérées.

Si le phénomène de l'influence intervenait, les répulsions seraient de sens contraires; nous nous trouvons donc en face du phénomène qui accompagne la première phase de l'électrisation, le phénomène magnétostatique, le plateau positif détermine un accroissement de pression de l'éther, le plateau négatif, une dépression, d'où le mouvement que nous avons constaté.

Remarquons encore que si la balle avait été maintenue immobile, l'énergie mécanique correspondant au déplacement aurait été transformée en énergie électrique.

L'approche du conducteur positif *accompagné d'une répulsion* aurait déterminé une charge positive.

L'approche du conducteur négatif *accompagné d'une attraction* aurait déterminé une charge négative.

Dans une machine à plateaux tournants, par suite de la rapidité de la rotation, le renversement des électrons pendant les périodes *cb* et *ad* n'a pas le temps de se produire.

Il en résulte que les électrons pourront se représenter, le plateau étant vu de face et de profil, ainsi que l'indique la figure 5, pour une machine de Holtz par exemple.

La décharge sous forme d'étincelle entre deux conducteurs développera, d'après ce que nous avons dit, dans l'éther ambiant la même action que celle que l'on observerait dans l'air si l'on plaçait en face l'une de l'autre deux tuyères dont l'axe (la positive) projetterait de l'air sous pression, l'autre au contraire produisant une aspiration. Si l'on dispose latéralement, à côté de la veine gazeuse, une balle de sureau suspendue à un fil, on remarque qu'elle est attirée vers l'orifice de la tuyère sous

pression. De même si l'on suspend à l'intérieur d'un verre de lampe la balle de sureau dont nous avons fait usage dans notre première expérience (afin d'éviter ici toute action résultant du mouvement de l'air), on remarque que celle-ci est attirée vers le pôle positif, au moment de l'éclatement de l'étincelle.

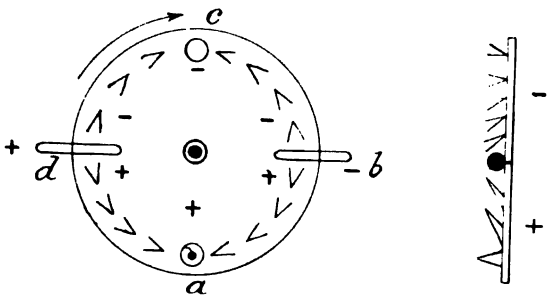


Fig. 5.

L'*induction magnétostatique par l'aigrette* peut se montrer de la manière suivante : Une feuille de carton P, recouverte de feuilles d'étain, était suspendue par des fils de soie, (fig. 6). Cette plaque était mise, d'une part, en communication avec un électroscope à feuilles d'or E et portait, d'autre part, sur chacune de ses faces, une feuille d'or *f*. Le tout était disposé sous une cage en verre, afin d'éviter le transport direct de l'électricité des pointes à l'électroscope. A une distance de 1 mètre environ se trouvait une plaque métallique munie de neuf pointes et mise en communication avec l'un des pôles d'une machine de Holtz. Lorsque celle-ci était mise en activité, on remarquait que les feuilles d'or *f* collées sur chacune des faces

de P s'écartaient, qu'elles prenaient donc de l'électricité de même signe.

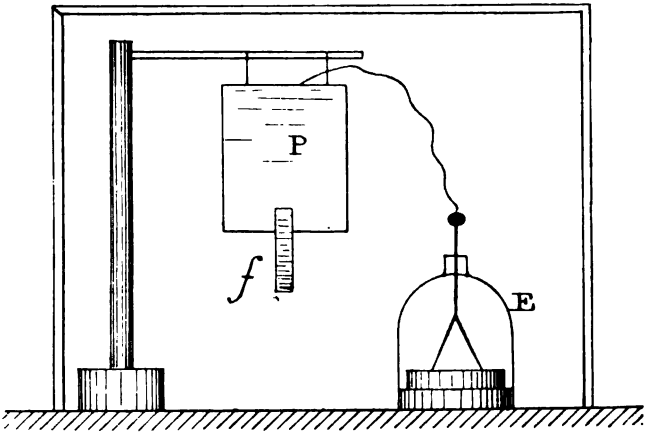


Fig. 6.

L'électroscope E permettait d'estimer la tension de la charge.

Des observations faites à l'aide de cet appareil ont conduit aux conclusions suivantes :

1° Les pôles positifs et négatifs développent des charges de même tension.

2° Si la charge est produite pendant un temps très court, elle disparaît lorsque l'aigrette cesse de se produire.

L'induction due à la production de l'aigrette est donc alors égale à celle développée en sens contraire par sa cessation; mais si la charge se prolonge pendant quelque temps, l'induction développée pendant cette première phase l'emporte sur l'induction de sens contraire au

moment de la suppression de l'aiguille qui est instantanée, et l'électroscope reste chargé.

3° L'induction magnétostatique est plus intense si le plan de la plaque P coïncide avec la direction des pointes que si la plaque P est disposée perpendiculairement à cette direction.

4° La tension électrique communiquée à la plaque P croît avec la surface de celle-ci.

C'est ainsi qu'une plaque P carrée de 18 centimètres de côté développait une tension correspondant à 9 divisions de l'électroscope lorsqu'elle était placée perpendiculairement aux pointes et à 14 divisions lorsqu'elle était placée parallèlement à celles-ci.

De même une plaque carrée de 6 centimètres de côté a développé à sa surface, dans les mêmes conditions, des charges correspondant à 5 et à 9 divisions.

On doit admettre que l'induction par l'aigrette est due à la projection de particules chargées par les pointes. Ces particules, en s'approchant des plateaux P, communiqueront à celui-ci une charge de même nom.

Ce fait que l'action est plus intense lorsque le plan de la lame est parallèle à la direction des pointes, indique également bien que celle-ci correspond à l'induction et non à l'influence; en effet, dans cette disposition, les deux faces subissent la variation de pression de l'éther, alors que, dans le cas de la perpendicularité, une seule la subit.

Donc dans le premier cas l'effet sera plus sensible que dans le second.

L'oscillation électrostatique détermine donc dans l'éther les oscillations longitudinales déjà soupçon-

nées par Cauchy et reconnues expérimentalement par M. Turpain dans son travail sur les oscillations électriques. Nous ignorons encore les manifestations de semblables oscillations, si la fréquence atteignait celle de la lumière. Peut-être les rayons X, comme le veut Röntgen? Nous reprendrons cette question lorsque nous nous occuperons plus spécialement du courant.

—

Les phénomènes dits cathodiques et radioactifs et les courants à excessive fréquence; par P. De Heen, membre de l'Académie.

L'insuffisance de la théorie électrique actuellement admise se montre d'une manière particulièrement frappante lorsque l'on tâche de l'appliquer à l'interprétation des phénomènes cathodiques. La nécessité de baser cette théorie sur la conception de la *nature du mouvement électrique* s'impose plus que jamais, car il est aussi impossible de fournir une explication des phénomènes que présentent les tubes à gaz raréfiés, en partant de la considération abstraite d'une énergie positive et d'une énergie négative, que d'expliquer les phénomènes de diffraction sans tenir compte de la *nature du mouvement lumineux.*

Sans prétendre expliquer les moindres détails de ces faits, nous verrons cependant que plusieurs d'entre eux, qui sont en complète contradiction avec l'ancienne théorie, sont, au contraire, la conséquence nécessaire des idées théoriques et des faits dont nous nous sommes occupé antérieurement.

I.

PHÉNOMÈNES DES TUBES A VIDE.

Afin d'interpréter ce qui se passe dans un tube dont le vide a été poussé suffisamment pour produire le phénomène des stratifications, nous renverrons à notre premier travail concernant ce sujet (1).

Rappelons seulement qu'à partir d'une pression suffisamment basse, les gaz deviennent iodynamiques et, par conséquent, comparables, au point de vue électrique, à un métal dont les ions se trouvent maintenant à une énorme distance les uns des autres. Rappelons encore qu'un tube à stries représente l'*image théorique d'un courant* dont les espaces sombres correspondent aux espaces de libre parcours des ions, les parties brillantes aux espaces occupés par les molécules iodynamiques. Nous avons également constaté, *par l'observation* au miroir tournant, que cette apparence striée, bien loin d'être le résultat d'un mouvement oscillatoire du courant, ne se produit que si par un procédé quelconque on fait passer l'énergie électrique d'une *manière continue* dans le tube. *C'est le courant normal.* Si l'énergie est transmise trop rapidement, les éléments n'ont pas le temps de prendre l'arrangement strié régulier et la décharge est diffuse.

Il est également nécessaire d'observer que le pôle positif se comporte comme un foyer d'émission entière-

---

(1) *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique* (Classe des sciences), p. 803, 1900.

ment comparable à l'émission d'un souffle qui aurait traversé l'embouchure d'un tube sonore, alors que le pôle négatif se comporte comme un foyer d'émission comparable à un souffle ne produisant pas le phénomène du son.

Considérons une ampoule sphérique (fig. 1) dans laquelle *c* représente l'espace sombre de Crookes, L la lumière cathodique, S, S′, S″ les stries lumineuses, les flèches barbelées le sens du mouvement des ions, F l'espace sombre de Faraday.

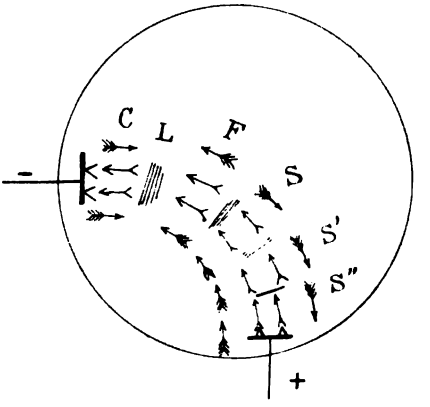


Fig. 1.

Remarquons que dans l'espace strié qui représente le courant, les ions, tout en conservant leur orientation, se déplacent dans deux sens opposés, ainsi que l'indiquent les flèches barbelées. Mais, à mesure qu'on s'avance du pôle positif (qui semble être l'origine de la production du courant) vers le pôle négatif, les mouvements de va-et-vient ont une tendance à se canaliser, en d'autres

termes les ions d'aller ont une tendance à se grouper entre eux, et de même des ions de retour.

Or, si un trop grand nombre d'éléments prennent part à cette canalisation, les stries lumineuses qui sont le résultat des chocs dus au mouvement de va-et-vient disparaîtront *en apparence,* les rencontres étant désormais trop peu nombreuses pour produire le phénomène lumineux.

Nous n'observerons plus que les effets dus aux ions canalisés. Ceux-ci partent de la dernière strie apparente et se dirigent vers la cathode qui, elle, à son tour, envoie des ions canalisés en sens contraire, d'où rencontre de ces deux flux de sens contraire pour déterminer la lumière cathodique en L; mais remarquons de plus que ceci nous oblige à admettre l'existence de deux flux d'ions canalisés en sens contraire qui ne sont pas indiqués sur la figure.

Cependant, le vide s'accentuant, la surface du verre s'ionise elle-même, devient conductrice et s'électrise positivement; les ions canalisés de la cathode sont projetés dans une direction à peu près normale jusqu'à la surface du verre, qui rend, à son tour, des ions canalisés en sens contraire et qui correspondent à l'espace de Faraday. Les ions cathodiques d'aller constituent un cylindre creux dont l'axe est occupé par les ions de retour. Mais une faible partie du courant se transmet par ce mécanisme. *L'espace strié primitif, c'est-à-dire le courant normal, existe toujours,* mais les stries ne sont plus visibles par luminescence. Pour reconnaître leur présence, il suffit de les resserrer à l'aide d'un tube en verre *t* (fig. 2). Elles redeviennent alors luminescentes et

attestent que la principale partie du courant n'a pas cessé de se transmettre par le procédé normal, c'est-à-dire d'une électrode à l'autre.

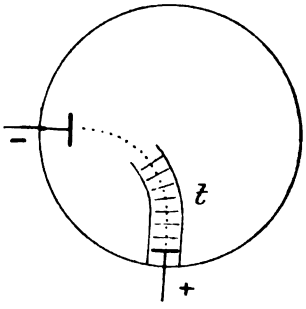


Fig. 2.

En résumé, l'espace strié représente le courant normal, c'est-à-dire le courant en partie double; il se comportera donc vis-à-vis de l'aimant comme un courant flexible soutenu à ses deux extrémités. La partie canalisée cathodique représente un courant en partie simple; il se comporte donc comme un courant flexible exclusivement fixé à la cathode. C'est là ce que Wiedemann avait déjà reconnu par l'expérience (fig. 3).

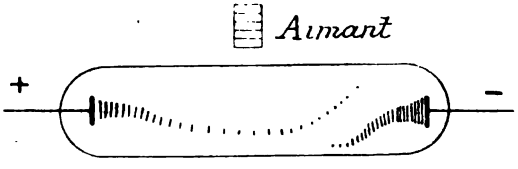


Fig. 3.

Reprenons maintenant l'espace canalisé cathodique et voyons quels sont les cas que la théorie permet de prévoir.

Rappelons d'abord que les ions α projetés par la cathode (fig. 4) ne sont pas mis en mouvement par une action électrique telle qu'on la concevait, mais bien par l'action pulsante de Bjirckness développée entre les électrons et qui, comme nous l'avons dit, représente l'action répulsive du calorique. Nous obtiendrons ainsi le courant cathodique en partie simple, le sens du mouvement des ions étant indiqué par les flèches barbelées.

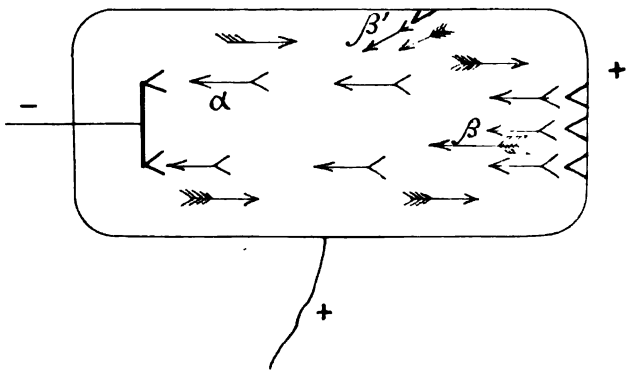


Fig. 4.

Mais toute la surface du tube joue maintenant le rôle d'anode dans une certaine mesure, de telle manière qu'un courant d'ions part de tous ces points, se dirige en sens contraire et constitue le courant de retour, l'espace de Faraday. Tels seront, par exemple, l'ion β et l'ion β'.

Il est facile de voir maintenant quelles seront les diverses manifestations électriques qui se produiront, *et qui sont la conséquence de la loi magnétostatique.*

Lorsque l'ion α (fig. 5) *s'écarte* de l'électron négatif, *il tend* à devenir entièrement positif; ses électrons affec-

tent dès lors la forme indiquée. L'électron négatif γ, en *s'approchant* d'une surface s, électrisera celle-ci négativement, ainsi que cela a été reconnu.

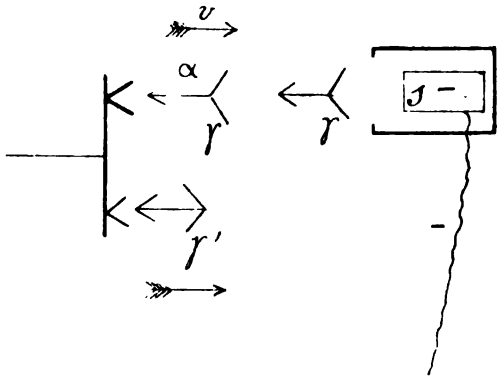


Fig. 5.

Lorsque le gaz est à une pression relativement élevée, la vitesse des ions est relativement faible, et l'électron γ conserve toujours son caractère négatif; mais dans les gaz très raréfiés, l'action magnétostatique peut redevenir telle que γ deviendra γ', ou, en d'autres termes, l'ion deviendra entièrement positif; dès lors, γ' étant substitué à γ, la surface s *s'électrisera positivement sous l'action des rayons cathodiques.*

L'ancienne théorie se trouve dans l'impossibilité la plus absolue d'interpréter ce fait, qui est une conséquence nécessaire de notre manière de voir.

Si nous considérons maintenant les ions de retour, ils *tendront* à devenir entièrement négatifs (fig. 6) par le fait du rapprochement de la cathode. Mais l'électron γ,

ayant cependant conservé son caractère positif, électrisera positivement la surface *s* en s'en approchant.

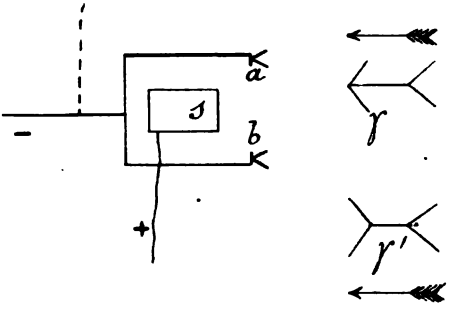


Fig. 6.

On peut, de même que dans le premier cas, concevoir un renversement complet γ'. La surface *s* s'électriserait alors négativement, mais, à ma connaissance, ce cas n'a pas été observé jusqu'à présent.

Si l'espace *ab* est très petit, il pourra se faire que l'application du même mécanisme détermine la production d'ions sensiblement neutres δ (fig. 7), lesquels fourniront l'apparence des *rayons canaux* de Goldstein.

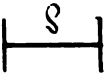


Fig. 7.

Action d'une charge statique sur les rayons cathodiques. — Les phénomènes de déviation observés dans les tubes à vide sont le résultat d'actions magnétostatiques et non d'actions électrostatiques. Lorsque l'ion (fig. 8) du rayon cathodique s'approche de la charge positive A, il tend à se charger positivement, et dès lors il est repoussé suivant la direction de la flèche *f*. Lorsqu'il a dépassé A,

l'ion s'écarte d'une charge positive, et dès lors il tend à s'électriser négativement, c'est-à-dire qu'il est attiré suivant la direction f'.

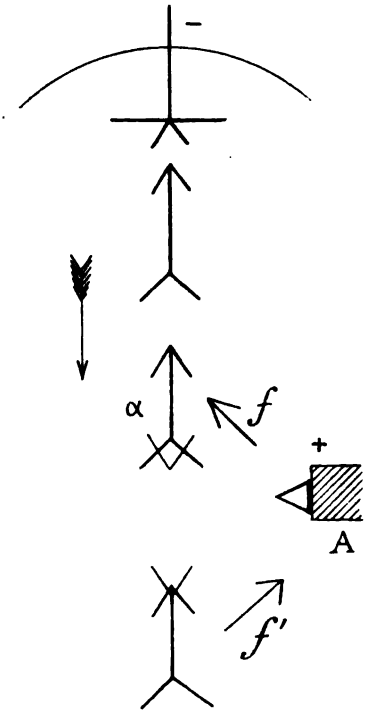


Fig. 8.

Il en résulte qu'un rayon cathodique dont la direction était primitivement *ab* (fig. 9), sous l'action d'une charge positive A, prendra une inclinaison *a'b'*. Il sera même déplacé sur la cathode de *a* en *a'*, si la charge A est

suffisamment rapprochée de celle-ci, ainsi que cela a été observé.

Une charge négative déterminerait un déplacement en sens contraire.

Mais l'expérience réalisée par Jaumann présente, au point de vue qui nous occupe, un intérêt beaucoup plus vif, car elle échappe à toute explication dans l'ancienne théorie.

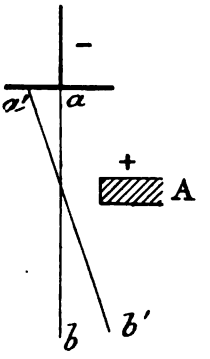


Fig. 9.

La disposition indiquée (fig. 10) est introduite dans un bain d'huile et soumise à l'action de décharges oscillantes. On diminue de cette manière la *tension* des rayons, c'est-à-dire l'action attractive réciproque des ions, de manière à les rendre plus sensibles à une action extérieure. On observe, dans ces conditions, sur la surface *ab* une tache brillante intérieure, entourée d'un anneau brillant.

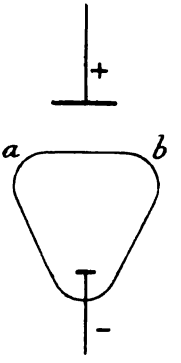


Fig. 10.

On a reconnu que la tache brillante intérieure correspond aux rayons cathodiques ordinaires que nous venons d'examiner, et dès lors *déviables par une charge électrostatique*. L'anneau correspond au courant qui relie la cathode à l'anode, constituée ici par la surface de verre de l'ampoule *ab*.

Les ions du courant, ainsi que nous l'avons vu, sont orientés de la même manière que les ions du rayon cathodique; mais, à l'inverse de ce qui se passe dans celui-ci, les mouvements de translation s'exécutent dans deux sens opposés (fig. 11). Il résulte de cette circonstance que les actions magnétostatiques produites par une charge statique se font équilibre. *L'anneau ne sera pas dévié.*

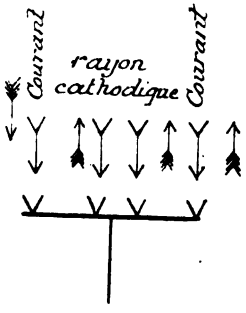


FIG. 11.

Remarquons encore que toutes les décharges ne correspondent pas à un son fondamental unique. La *tension* des rayons cathodiques pourra donc varier, d'où déviation inégale sous l'action de la charge statique et production d'un véritable spectre cathodique. Nous pouvons, à l'aide de ces rayons faiblement tendus, réaliser l'expérience qui nous a permis de démontrer l'existence du phénomène magnétostatique.

Si l'on approche un corps électrisé positivement d'un autre corps, celui-ci tend à prendre une charge de même nom; le corps en mouvement tend à se déplacer en sens inverse du mouvement qu'on lui communique. *Si le deuxième corps était libre, il serait donc repoussé pendant le mouvement.* L'inverse a lieu lors de l'éloignement. C'est cette expérience *fondamentale* que Jaumann a réalisée en approchant du rayon cathodique un bâton de verre électrisé. Pendant l'approche, le rayon est repoussé; lors de l'éloignement, il est attiré.

Cette expérience, comme nous l'avons vu dans notre

précédente note, n'est autre que celle que nous avons réalisée à l'aide d'une balle de sureau suspendue à un fil de cocon.

Remarquons encore que pendant l'approche du bâton de verre positif, les électrons négatifs qui déterminent la fluorescence du verre tendent à devenir positifs, d'où diminution de l'éclat de la tache. Au contraire, lorsqu'on éloigne le bâton, ils tendent à devenir plus négatifs, d'où accroissement de la fluorescence.

La deuxième expérience de Jaumann est tout aussi inexplicable que la première par l'ancienne théorie. Ayant disposé son ampoule entre les deux plateaux d'un condensateur, il a remarqué qu'au moment de la charge, il y avait une déviation momentanée des rayons du plateau positif vers le plateau négatif, et que l'inverse avait lieu lors de la décharge.

Nous avons vu que le même phénomène se produit encore en substituant au rayon cathodique une balle de sureau. Il s'agit donc ici encore d'un fait fondamental et non d'un phénomène particulier aux tubes à vide.

Action de l'aimant. — L'action de l'aimant est indépendante du sens du mouvement des ions. La déviation se produira donc tant pour le courant en partie simple (rayon cathodique) que pour le courant normal en partie double. La déviation de la tache et de l'anneau de Jaumann se produira donc simultanément sous l'action de l'aimant.

De même que pour l'action de la charge électrostatique et pour les mêmes raisons, nous pourrons obtenir un spectre étalé cathodique, ainsi que cela résulte des expériences de Birkeland.

La déviation des rayons, tant sous l'action de l'aimant que sous l'action de la charge électrostatique, dépend donc d'une série de facteurs qui sont, notamment, la masse des ions en mouvement, leur vitesse, la tension des électrons, la tension du courant, qui dépend de la tension des ions et de leur distance.

Ce phénomène est donc incomparablement plus complexe qu'on ne l'avait supposé, et les conclusions des calculs qui avaient été établis ne peuvent plus être admises.

Nous examinerons les rayons X dans un prochain travail.

II.

LA RADIOACTIVITÉ DE LA MATIÈRE ET LES COURANTS A EXCESSIVE FRÉQUENCE.

Dans notre précédente note, nous avons interprété le phénomène de dilatation par la chaleur en admettant que les corps sont parcourus en tous sens par des courants à *extrême fréquence*.

Les électrons jouant le rôle des corps pulsants Bjerckness, la vitesse de pulsation croît avec la température, et il en est par conséquent de même de l'action répulsive qui détermine la dilatation.

Nous avons également dit que lorsqu'un rayon lumineux tombe à la surface d'un miroir métallique, les ions vibrent à l'unisson d'une partie ou de la totalité des radiations qui la frappent. Donc, pendant l'action de cette radiation, une pellicule superficielle d'épaisseur infinitésimale vibre à la fréquence d'oscillation de certaines oscil-

lations de la source elle-même. Pour le cas des radiations lumineuses et ultra-violettes, cette surface correspond réellement à une température excessive qu'on ne peut reconnaître par le toucher, par cela que, son épaisseur étant très petite, la quantité de chaleur renfermée dans cette pellicule est également négligeable.

Or, s'il en est ainsi, la surface métallique soumise à une radiation lumineuse et plus particulièrement ultra-violette, sera parcourue en tous sens par des courants que nous désignerons sous le nom de courants à *excessive fréquence.*

Les ions seront soumis à des actions répulsives telles *qu'ils sauteront.*

Dès lors, l'espace ambiant sera soumis à des projections ou radiations ioniques comparables à celles que l'on détermine dans les tubes à vide.

Telle est l'interprétation du fait fondamental découvert pour la première fois par le Dr Gustave Le Bon et qui se trouve à la base de ce chapitre nouveau de la Physique. Ce physicien avait dès lors admis que cette manifestation appartenait à un ordre de phénomènes naturels *tout à fait général.* Ce fut cette pensée, bien plus que l'admirable expérience de Röntgen, qui me décida à embrasser l'étude des phénomènes électriques.

Les rayons uraniques, découverts par Becquerel, doivent s'interpréter de la même manière.

Il importe de remarquer, ainsi que le disait déjà Clausius, que la température d'un corps représente la température moyenne. Certains ions constitutifs de la masse peuvent vibrer à une température très élevée, alors que d'autres vibrent à une température très basse. D'où il résulte que certains groupes d'ions peuvent normalement

fonctionner à la *fréquence excessive* et déterminer les projections ou radiations ioniques.

Faisons dès à présent, à ce sujet, cette remarque importante, que si l'énergie de pulsation est employée à effectuer ce travail de projection, elle ne sera nécessairement pas employée à autre chose, c'est-à-dire à faire vibrer l'éther ambiant.

La différence entre la substance radioactive et la substance phosphorescente se trouve donc dans cette circonstance, que dans la première les ions constitutifs sont suffisamment rapprochés pour transformer, en presque totalité, leur énergie de vibration en énergie de translation, alors que dans le deuxième cas cette énergie de vibration est transformée en énergie d'oscillation de l'éther, c'est-à-dire en lumière. L'un de ces mécanismes exclut donc l'autre en tout ou en partie, comme nous le démontrerons plus loin.

Si les ions projetés s'échappent en se disposant dans l'ordre voulu pour constituer ce que l'on appelle courant, ils seront déviables par l'aimant; dans le cas contraire, ils ne le seront pas.

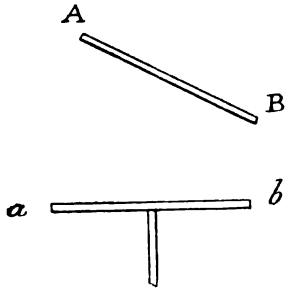


Fig. 12.

Voici encore un fait dû au Dr Gustave Le Bon, qui vérifie singulièrement ces vues théoriques : si l'on dispose une plaque AB de métal (fig. 12), c'est-à-dire d'une substance dans une certaine mesure électro-positive, recevant des radiations lumineuses ou ultra-violettes horizontales, et en *ab* le plateau d'un électroscope, on constate

que celui-ci se décharge s'il est électrisé positivement. En effet, les ions, en s'éloignant de AB, tendent à devenir négatifs par cela qu'ils s'écartent d'ions électro-positifs. Il en résulte que ces charges négatives neutralisent les charges positives de la surface *ab* lorsqu'elles viennent à la rencontrer.

Le but de nos propres recherches a été de montrer que ces sortes de phénomènes sont d'un ordre plus général encore que ne l'avait supposé le Dr Gustave Le Bon; aussi avons-nous émis l'avis que *presque tous les foyers d'ébranlement de l'éther déterminent ces manifestations dans une mesure plus ou moins grande.* C'est ainsi que les décharges produites par les flammes, par les corps incandescents, par l'étincelle électrique, par l'aigrette, par le phosphore, doivent être attribuées à la même cause. Dans son dernier travail, ce savant se rallie du reste à cette manière de voir.

Considérons maintenant des ions libérés par un des procédés que nous venons d'indiquer, ou encore mis en liberté par le fait de la rupture de molécules soumises aux projections ioniques (les gaz soumis à l'action de ces projections s'ionisent eux-mêmes).

Si donc nous supposons ces ions libres dans le voisinage d'une surface électrisée, ceux-ci ne tarderont pas à être attirés par l'action de l'influence *et se précipiteront en masse vers le centre de gravité de la surface électrisée.* Ce torrent ionique venant à rencontrer la surface constituera un fluide élastique, doué de force expansive, qui refoulera de toutes parts les électrons orientés de la surface, c'est-à-dire l'électricité. Telle est la cause de la production de ce que nous avons appelé le *nouveau fluide,* à l'aide duquel nous avons réalisé des figures géométriques de projections.

Nous avons également montré qu'il est aisé d'éliminer les ions répandus dans un gaz, par exemple dans l'air, en faisant passer celui-ci à travers une toile métallique électrisée. En effet, ces ions, se comportant comme de petits conducteurs soumis à l'influence, ne tardent pas à être attirés et se fixent sur les mailles de la toile. L'air soumis à cette opération ne décharge plus les corps électrisés.

Revenons maintenant à la remarque faite plus haut, que si la phosphorescence tend à s'établir, la radioactivité tend à s'éliminer. Nous avons reconnu ce fait pour l'étincelle et pour les flammes. En effet, si l'on introduit dans celles-ci un sel volatil, ces foyers deviennent luminescents, et l'on remarque immédiatement une diminution considérable de la radioactivité, en se plaçant tant au point de vue de la production du nouveau fluide que de la vitesse de décharge (1).

L'interprétation qui a été donnée des tubes à limaille est analogue à celle que nous venons de donner de la radioactivité. Les ondes hertziennes détermineraient un arrachement de particules qui établiraient la conductibilité de l'espace compris entre deux grains de limaille voisins. Cette hypothèse est celle que nous avions adoptée jusqu'à présent avec les autres physiciens. Cependant, il est inutile de dire qu'il est peu vraisemblable que des ondes aussi lentes puissent réaliser un semblable effet.

Il importe, en effet, d'observer que l'activité diminue considérablement lorsque la longueur d'onde s'accroît.

---

(1) *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique* (Classe des sciences), p. 151, 1900.

C'est ainsi que le Dr Gustave Le Bon trouve que l'activité varie dans le rapport de 6 % à 15 % lorsque la longueur d'onde varie de $0^{\mu},400$ à $0^{\mu},360$.

L'hypothèse suivante nous paraît plus acceptable : considérons une série d'ions α, β, γ (fig. 13) appartenant

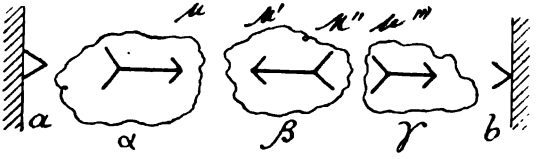


Fig. 13.

à une suite de grains de limaille. Pour que le courant puisse s'établir sous l'action d'électrons polaires a et b, il faut nécessairement que les vibrations des électrons μ, μ', μ'', μ''' soient soumises à une action mutuelle, et ne se comportent pas d'une manière indépendante lorsque l'on passe d'un grain de limaille à un autre. Pour obtenir ce résultat, il suffit de les faire vibrer tous à l'unisson, comme on le ferait en faisant passer simultanément un archet sur plusieurs plaques vibrantes. Toutes s'infléchiront alors simultanément dans le même sens, et l'oscillation hertzienne qui représente ici le mouvement de l'archet communiquera aux ions superficiels l'image de la représentation du courant (fig. 14). Comme on le voit,

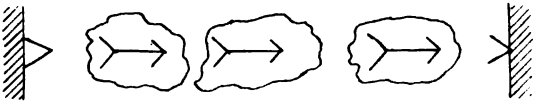


Fig. 14.

la théorie du tube à limaille se confond maintenant avec celle que nous avons adoptée pour le récepteur de Hertz.

L'ensemble des notes que nous avons publiées dans le courant de cette année tend à montrer que le temps est venu, pour la science de l'électricité, d'entrer dans la phase de développement où la lumière est entrée depuis Newton et Young. La conception abstraite de charges positives et négatives, devenue actuellement insuffisante, doit disparaître. De même qu'au chapitre de la lumière on substitue le chapitre des vibrations, de même au chapitre de l'électricité devra se substituer le chapitre des tourbillons, au chapitre du calorique le chapitre des pulsations, lesquelles engendrent les oscillations qui correspondent au rayonnement ; enfin, au chapitre de la radioactivité et des phénomènes qui s'y rattachent, correspondra le chapitre des projections.

La nature semble donc avoir réalisé toutes les possibilités de mouvement. L'étude de tous les phénomènes que nous observons serait complète si nous possédions la solution la plus générale du problème de l'hydrodynamique.

Ce que nous appelons généralement l'ordre établi est la conséquence de la *nécessité* de la réalisation de toutes les possibilités. L'origine de la vie est sans doute aussi simple que l'origine des autres phénomènes, elle n'en est qu'un cas particulier, la difficulté que nous éprouvons à la comprendre pouvant être comparée à celle que rencontrerait un observateur qui se proposerait d'examiner son propre organe visuel. De même l'être pensant rencontre une difficulté toute spéciale à se rendre compte de la nature de ce qui lui permet de penser. Les apparences seules sont complexes, l'origine des phénomènes est simple.

—

Sur le chloro-nitrite d'éthylène $ClCH_2 - CH_2(O.NO)$;
par Louis Henry, membre de l'Académie.

Au cours de recherches récentes sur les dérivés propyléniques, j'ai été amené à appeler à l'existence les deux *chloro-nitrites de propylène*. Ces deux corps, dont je m'occuperai plus tard, ont les points d'ébullition que voici :

$H_3C - CHCl - CH_2 - (O.NO)$	Éb. 105°-106°
$H_3C - CH - (O.NO) - CH_2Cl$	Éb. 103°-104°

sous la pression ordinaire.

Or le *chloro-nitrite d'éthylène* $ClCH_2 - CH_2(O.NO)$ est renseigné comme bouillant à la température de 117° (*) dans les mêmes conditions.

Sauf les dérivés hydroxylés, les dérivés propyléniques sont habituellement moins volatils que les dérivés éthyléniques correspondants. Il fallait donc croire à une exception à cette règle en ce qui concerne les dérivés *chloro-nitreux*. Pour cette raison et pour d'autres encore, j'ai tenu à m'assurer si le signalement du *chloro-nitrite éthylénique* était bien exact, notamment en ce qui concerne la volatilité. Je tenais en outre à le comparer avec le *chloro-nitrate* éthylénique que j'ai fait connaître autrefois (**), lequel bout sous la pression ordinaire à 150°.

(*) G. Bertoni, *Dictionnaire de chimie de Fehling*, etc., t. VI, p. 1190. Ce corps n'est pas renseigné dans le grand traité de Beilstein.

(**) *Annales de chimie et de physique*, t. XXVII (4), année 1872.

Le *chloro-nitrite d'éthylène* s'obtient aisément par la méthode si expéditive qu'a indiquée autrefois M. Otto N. Witt (*) pour obtenir des éthers nitreux.

Dans de l'eau tenant simultanément en dissolution la monochlorhydrine éthylénique et le nitrite de sodium en quantités équimoléculaires, — le nitrite toutefois en léger excès, — on introduit par petites portions de l'acide chlorhydrique de concentration moyenne, en ayant soin d'éviter l'échauffement.

Le *chloro-nitrite éthylénique* formé $ClCH_2 - CH_2(O.NO)$ se précipite à l'état d'huile insoluble. Le rendement de l'opération approche de l'intégralité. Le produit est desséché à l'aide du chlorure calcique et soumis à la rectification dans l'appareil de Kahlbaum.

On a trouvé dans ce produit 32.45 % de chlore. La formule $ClCH_2 - CH_2(O.NO)$ en demande 32.42.

Ainsi préparé, le *chloro-nitrite d'éthylène* constitue un liquide incolore, mobile, d'une légère odeur nitreuse, d'une saveur piquante.

Sa densité à 20° est égale à 1.221.

Il bout, sans décomposition, sous la pression de 764 mètres, à 95°-96°, toute la colonne mercurielle dans la vapeur.

Sa densité de vapeur a été trouvée égale à 3.54

Substance	0gr,0358
Pression barométrique	754mm
Mercure soulevé	642mm
Tension de la vapeur	112mm
Volume de la vapeur	72cc,5
Température.	100°

(*) *Bulletin de la Société chimique de Berlin*, t. XIX, p. 915, année 1886.

La densité calculée est 3.78.

Le chloro-nitrite d'éthylène subit l'action des hydracides halogénés et des chlorures acides, comme je l'ai fait connaître précédemment pour cette classe de composés (*). Au contact du chlorure d'acétyle, il dégage déjà à froid, rapidement à chaud, en brunissant des vapeurs de *chlorure nitreux* NOCl, en se transformant en *acétate* $ClCH_2 - CH_2(C_2H_3O_2)$.

M. Bertoni a déjà fait connaître l'action qu'il subit de la part de l'alcool méthylique. On sait, à la suite des remarquables recherches de ce savant chimiste italien, avec quelle facilité les alcools se remplacent les uns les autres dans les éthers nitreux. J'ai fait voir que ce remplacement a lieu selon leur ordre d'intensité alcoolique (**), le plus fort chassant le plus faible.

Étant donnée la différence d'intensité basique de l'alcool éthylique et de la monochlorhydrine éthylénique

$H_3C - CH_2(OH)$	48.4
$ClH_2C - CH_2(OH)$	10.1 (***)

il était intéressant de rechercher quelle serait l'action de l'*alcool éthylique* sur le *chloro-nitrite d'éthylène*. En fait, l'alcool éthylique chasse intégralement la monochlorhydrine éthylénique. Il suffit d'un léger échauffement pour déterminer une vive réaction dans le mélange de chloro-nitrite éthylénique et d'alcool, et la sortie brusque

(*) *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique*, t. XXIII, 3e sér., pp. 148 et suiv., année 1892.

(**) *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique* (Classe des sciences), année 1902, pp. 445-494.

(***) Ce sont les vitesses d'éthérification par l'anhydride acétique, selon Menschutkin, celle de l'alcool méthylique étant 100.

et rapide, du sein de ce mélange, de l'azotite d'éthyle — éb. 16°-17° — sous forme de grosses bulles gazeuses. L'expulsion est complète. Voici le détail de l'expérience qui a été faite : 1gr,2640 de nitrite chloro-éthylique ont été mélangés à 3gr,6340 d'alcool anhydre, quantité qui représente un excès notable. La perte constatée par le départ de l'azotite d'éthyle a été de 0gr,88; elle devrait être théoriquement de 0gr,87. C'est là un remarquable exemple de l'expulsion totale d'un alcool relativement faible par un alcool relativement fort.

Le point d'ébullition 95° - 96° du chloro-nitrite d'éthylène est sensiblement celui que faisait prévoir l'analogie. Je me bornerai à en citer un seul cas.

La *méthylisation* du composant $H_2C - Cl$ des composés *éthyléniques*, devenant le composant $H_3C - CHCl$ des composés *propyléniques*, est accompagnée d'une élévation dans le point d'ébullition, variable dans sa valeur, mais fréquemment de 10° à 15°, comme le constatent les exemples suivants :

$ClCH_2 - CH_2Cl$ Éb. 84° $CH_3 - CHCl - CH_2Cl$ Éb. 98°

Différence : 14°.

$ClCH_2 - CH_2Br$ Éb. 108° $CH_3 - CHCl - CH_2Br$ Éb. 120°

Différence : 12°.

$ClCH_2 - CH_2(C_2H_3O_2)$ Éb. 147° $CH_3 - CHCl - CH_2(CH_2H_3O_2)$ Éb. 159°

Différence : 12°.

Le *chloro-nitrite propylénique* $H_3C - CHCl - CH_2(O.NO)$ bouillant à 105° - 106°, j'en pouvais conclure que son

correspondant *éthylénique* bouillirait un peu au delà de 90°, vers 95°. Il en a été ainsi.

Selon M. Bertoni, le *nitrite d'éthylène* $(NO.O)CH_2 - CH_2(O.NO)$ bout à 96°-98° (*). Cela étant, on remarquera que le *chloro-nitrite* a, comme il arrive en général, un point d'ébullition quelque peu supérieur à la moyenne des points d'ébullition des deux composés simples auxquels il correspond.

$C_2H_4(O\ NO)_2$	Éb	96°	> moyenne : 90°
$C_2H_4(Cl_2)$	—	84°	

Le point d'ébullition que je viens d'assigner au *chloro-nitrite d'éthylène* établit une régularité parfaite dans les relations de volatilité qui existent entre les dérivés *oxy-azotés éthyliques* et leurs dérivés *chlorés* de l'ordre *éthylénique*.

a) Dérivés nitrés - $C(NO_2)$ et éthers nitreux - $C(O.NO)$.

$H_3C - CH_2(NO_2)$	Éb.	114°	> 97°	18°
$H_3C - CH_2(O.NO)$	—	17°		
$ClH_2C - CH_2(NO_2)$	—	174°	> 79°	
$ClH_2C - CH_2(O.NO)$	—	95°		

b) Éthers nitriques - $C(O.NO_2)$ et éthers nitreux - $C(O.NO)$.

$H_3C - CH_2(O.NO_2)$	Éb.	87°	> 70°	15°
$H_3C - CH_2(O.NO)$	—	17°		
$ClH_2C - CH_2(O.NO_2)$	—	150°	> 55°	
$ClH_2C - CH_2(O\ NO)$	—	95°		

(*) *Loc. cit.*, p. 1189.

On le voit, les différences de volatilité sont plus considérables entre les dérivés *éthyliques* - CH_3 qu'entre les dérivés *chloro-éthyléniques* $ClCH_2$ correspondants; ces différences sont aussi à peu près du même ordre. Il en doit être ainsi, eu égard à la différence des poids moléculaires.

Je ferai remarquer à la même occasion que la substitution *chlorée* des dérivés éthyliques *oxy-azotés*, H_3C - devenant ClH_2C -, détermine dans le point d'ébullition une élévation notablement différente suivant la constitution du groupement oxy-azoté.

Dérivés nitreux et éthers nitreux isomères.

$H_3C - CH_2(NO_2)$	Éb. 114°	> + 60°
$ClH_2C -$	— 174°	
$H_3C - CH_2(O.NO)$	Éb. 17°	> + 78°
$ClH_2C -$	— 95°	

Éthers nitriques.

$H_3C - CH_2(O.NO_2)$	Éb. 87°	> + 63°
$ClCH_2 -$	— 150°	

Ces différences prennent une signification plus précise alors qu'on les rend comparatives en les mettant en rapport avec les poids moléculaires des composés correspondants.

D'abord les dérivés *nitreux* C - O.NO et *nitriques* C - $O.NO_2$, qui ont une constitution analogue.

	Poids moléculaire.		Ébullition absolue (*).	
$H_3C-CH_2(O.NO)$	75	> 34.5	290°	> 78°
$ClCH_2-$	109.5		368°	
Augmentation °/₀ :	46.0		26.90	
$H_3C-CH_2(O-NO_2)$	91	> 34.5	360°	> 63°
$ClCH_2-$	125.5		423°	
Augmentation °/₀ :	37.91		17.50	

Suivant la proportion constatée dans les dérivés *nitreux*, l'augmentation centésimale dans le point d'ébullition devrait être de 21.47 au lieu de 17.50. La raison de cette différence se trouve évidemment dans la richesse plus grande en oxygène du composant $C-(O-NO_2)$.

Les dérivés *nitreux* et *nitrés* ensuite. La même modification dans le poids moléculaire, du chef de la substitution *chlorée*, détermine dans le dérivé *nitré* une élévation dans le point d'ébullition beaucoup moins considérable que dans l'éther *nitreux*, en fait 60° et 78°, différence qui s'exprime mieux encore comme suit :

$CH_3-CH_2(O.NO)$ en $ClCH_2-CH_2(O\ NO)$

	Poids moléculaire.	Ébullition absolue.
Augmentation °/₀ :	46.00	26.90

$CH_3-CH_2(NO_2)$ en $ClCH_2-CH_2(NO_2)$

	Poids moléculaire.	Ébullition absolue.
Augmentation °/₀ :	46.00	15.76

(*) Point d'ébullition ordinaire + 273°.

On trouve la raison de cette différence dans la circonstance que le voisinage immédiat du chlore et de l'azote vis-à-vis du carbone constitue une cause de volatilité plus puissante encore que celle du voisinage de l'oxygène et du chlore.

$HC \equiv N$ Éb. 26° $ClC \equiv N$ Éb. 15°

Différence : – 9°.

$H_3C - CHO$ Éb. + 21° $H_3C - COCl$ Éb. + 51°

Différence : + 30°.

Une différence analogue existe entre le dérivé *chloro-nitré* et le dérivé *chloro-nitreux*, quant aux relations de C avec Cl et N.

Dérivé *chloro-nitreux* $Cl\overset{|}{\underset{|}{C}} - C(- O - NO)$

— *chloro-nitré* $Cl\overset{|}{\underset{|}{C}} - C - NO_2$

Alors que l'on compare ces trois sortes de dérivés *oxy-azotés* aux dérivés *hydroxylés* correspondants, on observe dans les deux séries des différences notables :

Dérivés H_3C-		Dérivés $ClCH_2$.	
$H_3C-CH_2(OH)$ Éb. 78°		$ClCH_2-CH_2(OH)$ Éb. 130°	
$H_3C-CH_2(O\,NO)$ — 17°	> 61°	$ClCH_2-CH_2(O.NO)$ — 95°	> 35°
$H_3C-CH_2(OH)$ Éb. 78°		$ClCH_2-CH_2(OH)$ Éb. 130°	
$H_3C-CH_2(O.NO_2)$ — 87°	> 9°	$ClCH_2-CH_2(O.NO_2)$ — 150°	> 20°
$H_3C-CH_2(OH)$ Éb. 78°		$ClCH_2-CH_2(OH)$ Éb. 130°	
$H_3C-CH_2(NO_2)$ — 114°	> 36°	$ClCH_2-CH_2(NO_2)$ — 174°	> 44°

On voit ainsi l'influence profonde qu'exerce sur la volatilité de la molécule totale la présence du *chlore* dans le groupement $ClCH_2$, voisin des groupements fonctionnels $(HO)CH_2$, $(NO.O)CH_2$, $(NO_2.O)CH_2$ et $(NO_2)CH_2$.

J'ai fait connaître précédemment l'*alcool nitro-éthylique* (*) $(NO_2)CH_2 - CH_2(OH)$. On devine que son *éther nitreux* $(NO_2)CH_2 - CH_2(O.NO)$ doit constituer un corps d'un piquant intérêt. Je ne manquerai pas de m'en occuper.

En terminant, je constate pour lui en adresser mes remerciements, la part qui revient à mon assistant, M. Aug. Dewael, dans la partie expérimentale de ce travail.

—

Recherches sur les dérivés monocarbonés; par Louis Henry, membre de l'Académie.

XIV. — *Action de l'ammoniaque sur le méthanal.*

L'action de l'ammoniaque sur le méthanal $H_2C = O$ est une question depuis longtemps à l'ordre du jour. C'est Butlerow qui s'en occupa le premier. Ses recherches remontent à 1859 (**). En soumettant le *poly-oxyméthylène* à l'action de l'ammoniaque, il obtint ce produit étrange, à la fois si intéressant et si caractéristique, $(CH_2)_6N_4$, auquel il imposa le nom d'*hexaméthylène-amine*, qu'il a conservé

(*) *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique*, t. XXIV, 3e sér., p. 547, année 1897.

(**) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CXI, p. 242, et t. CXV, p. 322.

depuis. Depuis lors, de nombreux chimistes, parmi lesquels je dois citer surtout M. Tollens, se sont occupés de cette question.

Mais l'hexaméthylène-amine, ainsi que le fait déjà deviner la complexité de sa molécule, n'est que l'aboutissant final de la réaction. J'ai cru utile d'en reprendre l'étude pour en examiner surtout le point initial. Mes recherches sur cet objet sont déjà anciennes, car elles remontent en partie à 1894, à l'époque où je me suis occupé de l'action des *bases amidées* et *imidées* sur le méthanal (*).

J'examinerai exclusivement l'action de l'ammoniaque sur le *méthanal* dans sa forme la plus ordinaire, sinon la plus simple, c'est-à-dire en solution aqueuse.

L'absorption par l'eau du méthanal gazeux s'accompagne d'un dégagement de chaleur considérable, à peu près équivalent à celui qui se constate lors de l'absorption du gaz acide chlorhydrique.

$$H_2C=O,\quad X\,aq = 15\,C \qquad (**)$$

$$HCl,\quad X\,aq = 17{,}52\,C$$

C'est, comme pour HCl, non pas une simple dissolution, mais une véritable hydratation. Il doit résulter de là, pour le méthanal, un affaiblissement considérable dans l'intensité de ses aptitudes réactionnelles. On

---

(*) *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique* : t. XXVI (3), pp. 200 et suiv. (année 1893); t. XXVIII (3), pp. 355 et suiv. (année 1894), et t. XXIX (3), pp. 23 et suiv. (année 1895).

(**) DELÉPINE, *Comptes rendus*, t. CXXIV, p. 817.

peut prévoir que le méthanal gazeux réagit avec une énergie extrême sur les hydracides halogénés, l'acide cyanhydrique, l'ammoniaque et les bases ammoniacales en général, etc. La difficulté relative qu'il y a, non pas à obtenir, mais à maintenir le méthanal proprement dit $H_2C=O$ à l'état de gaz ou de liquide, rend ces expériences difficiles à établir et à réaliser. Je regrette de n'avoir pas été à même jusqu'ici de les tenter.

L'ammoniaque, soit gazeuse, soit liquide en dissolution aqueuse, réagit intensément sur la solution aqueuse du méthanal. La liqueur s'échauffe notablement sans se modifier extérieurement dans sa limpidité.

Voici le détail d'une des multiples expériences qui ont été faites :

Dans 75 grammes — 1 molécule-gramme de méthanal $H_2C=O$ — de la solution aqueuse à 40 %, on a fait absorber, lentement, en ayant soin de bien refroidir, 17 grammes d'ammoniaque gazeuse, soit 1 molécule-gramme.

L'introduction du carbonate potassique K_2CO_3, en fragments, dans la liqueur détermine la séparation d'une couche liquide surnageante, insoluble. On la recueille et on la dessèche sur des fragments du même sel potassique, fondu.

Ce liquide est imparfaitement incolore, il exhale une légère odeur ammoniacale et a une saveur amère.

Sa densité à la température de 17°,5 est égale à 1.025.

Il est aisément soluble dans l'eau et l'alcool, mais il est insoluble dans le chloroforme qu'il surnage, dans l'*éther* et le *formiate de méthyle* au fond desquels il tombe.

Abandonné à l'air libre, dans les conditions ordinaires,

il s'évapore partiellement et diminue de volume en se transformant à la fin en une masse solide, cristalline, d'*hexaméthylène-amine* $(H_2C)_6N_4$.

Il en est de même, mais plus rapidement, quand on le soumet à l'action de la chaleur.

Cette transformation est instantanée au contact des alcalis caustiques. Un fragment de KOH introduit dans ce liquide paraît extérieurement s'y déliter; il s'y forme une poussière cristalline nageant dans le liquide restant. Dans la réalité, la potasse caustique se dissout dans l'eau qu'elle fait sortir du composé aldéhydique, produit de la réaction de NH_3 sur $H_2C = O$. Quant à la poussière cristalline, ce n'est autre chose que l'*hexaméthylène-amine* elle-même $(H_2C)_6N_4$, qui est insoluble dans la solution alcaline.

Il semble que l'on obtient le même produit avec le méthanal aqueux, quelle que soit la quantité d'ammoniaque qu'on lui présente. Quel est ce produit?

Je puis admettre que le *méthanal* $H_2C = O$, en solution aqueuse, représente le *méthane bihydroxylé* $H_2C(OH)_2$ ou le *glycol méthylénique*. Si l'on se rappelle l'inertie de l'ammoniaque sur l'*alcool méthylique* $H_3C - OH$, on voit quelle modification profonde le voisinage immédiat d'un hydroxyle - OH détermine dans la nature et les aptitudes réactionnelles de l'*hydroxyle méthylique primitif*, - OH. L'*hydroxyle méthanalique* fait aisément la double décomposition avec l'ammoniaque et ses dérivés pour former de l'eau et des dérivés ammoniacaux méthyléniques.

Je rappellerai à cette occasion que la réaction des hydracides halogénés sur le méthanal en solution aqueuse, en présence des alcools, n'atteint qu'un seul des hydroxyles

pour fournir les dérivés *monosubstitués* des éthers méthyliques mixtes (*).

$$H_2C = O_{aq} + H_3C - OH + HCl = H_2C < \begin{matrix} Cl \\ OCH_3 \end{matrix} + HOH,$$

$$\text{ou } H_2C < \begin{matrix} OH \\ OCH_3 \end{matrix}$$

Je crois être autorisé, par l'analogie, à conclure de ce fait que la réaction de l'ammoniaque sur le méthanal aqueux, dans les conditions où je me suis placé, s'accomplit aussi par un seul des hydroxyles méthyléniques, pour introduire dans la molécule ammoniacale à la place de H le composant *hydroxy-méthylénique* $CH_2(OH)$. Il en est ainsi avec les bases *amidées* et *imidées* du groupe aliphatique. Avec la monométhylamine, on obtient en effet l'*alcool amido-méthylique* $(HO)H_2C\text{-}NH(CH_3)$, et avec la *diméthyl-amine*, *l'alcool amido-diméthylique* $(HO)H_2C\text{-}N(CH_3)_2$ (**).

Théoriquement, cette substitution du fragment $H_2C\text{-}OH$ à l'hydrogène de l'ammoniaque peut être réalisée trois fois, être partielle ou totale, pour former les amines, *mono*, *bi* et *tri*, *hydroxy-méthyléniques*, dont la teneur en azote est fort différente.

	N °/o.
$H_2N - (CH_2 - OH)$	29.79
$HN - (CH_2 - OH)_2$	18.18
$N - (CH_2 - OH)_3$	13.08

On sait que dans la réaction de l'iodure méthylique

(*) *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique*, t. XXV, 3e sér., pp. 439 et suiv. (année 1893).

(**) Voir ma notice rappelée plus haut : *Sur les dérivés alkylés de l'alcool amido-méthylique* (BULL. DE L'ACAD. ROY. DE BELGIQUE, t. XXVIII, 3e sér., p. 355, 1894).

sur l'ammoniaque, c'est le dérivé *trisubstitué* qui se forme de préférence. Je suis autorisé à croire, par l'analyse du produit obtenu, qu'il en est de même en ce qui concerne l'ammoniaque et le méthanal aqueux. Voici l'analyse qui a été faite de ce composé originel desséché à l'aide du carbonate de potassium fondu (*) :

Substance.	Platine.	Azote °/₀.
0gr,2304	0gr,2130	13.20
0gr,2822	0gr,2699	13.64

Ces chiffres correspondent suffisamment avec la formule $N-(CH_2-OH)_3$, qui demande 13.08 °/₀ d'azote.

Ce composé me paraît être toutefois fort sujet à varier dans sa composition, suivant les circonstances diverses où on l'examine.

La détermination cryoscopique dans l'eau d'un échantillon regardé comme étant $N(CH_2-OH)_3$ a donné les chiffres suivants :

	Substance.	Abaissement du point de congélation.	Poids moléculaire.
I.	0gr,1599	0°,20	75.56
II.	0gr,2514	0°,30	79.20
III.	0gr,3977	0°,475	79.30
IV.	0gr,5772	0°,685	79.69

La moyenne de ces déterminations correspond à 78.43. Or le poids moléculaire du dérivé *trihydroxy-méthylénique* $N-(CH_2-OH)_3$ est 107, et celui du dérivé *bihydroxy-méthylénique* $HN-(CH_2-OH)_2$ est 77. On est tenté de croire qu'en présence de l'eau en grande masse, une partie

(*) Ces analyses remontent au mois de décembre 1893. Elles ont été faites par mon préparateur d'alors, M. De Sonay, décédé aujourd'hui.

des *composants hydroxy-méthyléniques* H_2C - OH disparaît.

$$N.(CH_2-OH)_3 + H.OH = HN.(CH_2-OH)_2 + H_2C < \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}$$

Je m'arrêterai à cette occasion un instant à l'hydratation de l'*hexaméthylène-tétramine* $(H_2C)_6N_4$.

De sa solution dans l'eau, le carbonate potassique fait sortir, sous forme d'huile surnageante, un liquide incolore, extérieurement analogue à celui qui provient de l'action directe de l'ammoniaque sur le méthanal. Après dessiccation par le *sulfate bisodique fondu*, on y trouve la teneur suivante en azote :

	Substance.	Azote °/o.
I.	0gr,5316	20.84
II.	0gr,5855	20.97
III.	0gr,2222	21.65

Or le mélange équimoléculaire des *trois* dérivés hydroxy-méthyléniques de l'ammoniaque, *mono*, $H_2N(CH_2-OH)$, *bi*, $HN(CN_2,-OH)_2$, et *tri*, $N(CH_2-OH)_3$, correspond à une teneur moyenne en azote de 20.35 °/o.

Un mélange équimoléculaire du dérivé *tri* $N(CH_2-OH)_3$ et du dérivé *mono* $H_2N(CH_2-OH)$ correspond à une teneur moyenne en azote de 21.45 °/o.

Quoi qu'il en soit, on peut croire que les chiffres trouvés constatent que l'on a peut-être affaire à un mélange. Je ne puis toutefois m'empêcher de rappeler que le dérivé *bihydroxy-méthylénique* $HN-(CH_2-OH)_2$ renferme 18.18 °/o d'azote, chiffre fort rapproché de celui que l'analyse a donné.

Par une dessiccation prolongée, le produit liquide résultant de l'action directe du méthanal aqueux sur l'ammoniaque paraît perdre, comme au sein de l'eau, du

méthanal $H_2C = O$ et s'enrichir en azote. Un échantillon de ce produit après dessiccation, par K_2CO_3 fondu, puis conservé sur du Na_2SO_4 fondu également, a fourni à l'analyse les résultats suivants :

	Substance.	Azote °/₀.
I.	0gr,2724	15.27
II	0gr,2305	15.66

Un mélange équimoléculaire de $N(CH_2 - OH)_3$ et $HN(CH_2 - OH)_2$ correspond à une teneur moyenne en azote de 15.63 °/₀.

Il me reste une dernière constatation à faire connaître. Elle concerne la transformation de ce corps liquide en *hexaméthylène-tétramine*. 3gr,3037 de ce produit huileux, après dessiccation par les sels solides abandonnés à l'évaporation spontanée sur l'acide sulfurique, ont fourni 1gr,3837 d'*hexaméthylène-tétramine* solide, soit 44.81 °/₀. Or le dérivé *bihydroxy-méthylénique* $HN(CH_2 - OH)_2$ doit en fournir dans ces conditions 45.45. On est donc autorisé à croire que l'on avait affaire à un produit répondant à cette composition, que ce soit ce dérivé *bihydroxy-méthylénique* lui-même ou le mélange dont j'ai parlé plus haut.

Je dirai pour conclure :

1° Que, sous l'action de l'ammoniaque, le méthanal en solution aqueuse se transforme en *amines hydroxy-méthyléniques ;*

2° Celle qui paraît se faire de préférence à l'origine est l'*amine trisubstituée* $N - (CH_2 - OH)_3$ ou la *triméthylamine trihydroxylée ;*

3° Sous l'action de l'eau, et par une dessiccation prolongée, ou par l'évaporation spontanée, ce composé perd du méthanal, s'enrichit en azote et se transforme en un

produit d'une substitution moins avancée, *bi-* ou *monohydroxy-méthylénique;*

4° L'aboutissant final de cette modification, par évaporation spontanée ou déshydratation par les alcalis solides, est la formation de l'*hexaméthylène-tétramine* $(H_2C)_6 N_4$.

La formule de constitution qui me paraît le mieux représenter les propriétés de l'*hexaméthylène-tétramine* est celle qu'a proposée Lösekann en 1891 (*) et que MM. Cambier et Brochet ont adoptée plus tard (**) :

$$\left.\begin{array}{l} H_2C = N - CH_2 \\ H_2C = N - CH_2 \\ H_2C = N - CH_2 \end{array}\right\rangle N$$

Ce corps se rattache ainsi directement à la *triméthylamine trihydroxylée* dont je viens de parler, $N(CH_2 - OH)_3$.

Il en résulte par l'action du dérivé *monohydroxy-méthylénique* $H_2N - (CH_2 - OH)$

$$\begin{array}{l} (H_2C-OH)\,NHH \\ (H_2C-OH)\,NHH \\ (H_2C-OH)\,NHH \end{array} + \left.\begin{array}{l} HO.\,CH_2 \\ HO.\,CH_2 \\ HO.\,CH_2 \end{array}\right\rangle N = 6(H-OH) + \left.\begin{array}{l} H_2C=N.CH_2 \\ H_2C=N.CH_2 \\ H_2C=N.CH_2 \end{array}\right\rangle N$$

On conçoit d'autre part que sous l'action de l'eau, l'*hexaméthylène-tétramine* se transforme aisément en dérivés *hydroxy-méthyléniques*

$$\left.\begin{array}{l} H_2C=N-CH_2 \\ H_2C=N-CH_2 \\ H_2C=N-CH_2 \end{array}\right\rangle N + \begin{array}{l} 3H.OH \\ \\ 3H.OH \end{array} = 3\big((HO)CH_2-NH_2\big) + (HO.CH_2)_3N$$

(*) *Chemiker Zeitung.*

(**) *Bulletin de la Société chimique de Paris*, t. XIII, p. 673, année 1895.

Action de quelques sels sur le chlorure de platine (1); par le Dr W. Oechsner de Coninck, professeur à l'Université de Montpellier.

J'ai étudié l'action réductrice du sulfate manganeux, du sulfate uraneux et du chlorure manganeux, très purs, sur le chlorure platinique. Les observations ont duré six mois.

Sulfate manganeux. — Ce sel a été dissous dans une grande quantité d'eau, et la solution a été mélangée, volume à volume, avec une solution très étendue de chlorure platinique. La liqueur a été placée dans une salle obscure, puis exposée à la lumière diffuse; même au bout de plusieurs semaines, il ne se produit aucune réaction; à la lumière solaire, il s'est formé, lentement et progressivement, une faible quantité de chlorure platineux que j'ai caractérisé.

Sulfate uraneux. — Des solutions aqueuses étendues de chlorure platinique et de sulfate uraneux ont été mélangées volume à volume. Dans l'obscurité, il ne s'est rien produit; à la lumière diffuse, je n'ai vu apparaître aucune réaction, même au bout d'une quinzaine de jours. Par contre, aussitôt que la liqueur a été exposée à la grande lumière du soleil, le sulfate uraneux a été oxydé

(1) Recherches faites à l'Institut de chimie de la Faculté des sciences de Montpellier.

à l'état de sulfate uranique, et celui-ci a été partiellement décomposé avec formation de sulfate basique, qui s'est rapidement précipité.

Chlorure manganeux. — Les expériences ont été conduites de la même manière; la liqueur a été abandonnée pendant six semaines dans l'obscurité, pendant le même laps de temps à la lumière diffuse, pendant trois mois à la lumière du soleil. Il ne s'est absolument rien précipité, et la liqueur, au bout de six mois, était aussi limpide qu'au premier jour.

J'ai donc été amené à penser qu'il s'était produit un état d'équilibre entre les deux réactions suivantes qui sont antagonistes :

$$a)\ PtCl^4 + MnCl^2 = MnCl^4 + PtCl^2$$

$$b)\ MnCl^4 + PtCl^2 = PtCl^4 + MnCl^2$$

Il me semble intéressant d'avoir à faire remarquer que le sulfate manganeux a agi plus énergiquement, dans ces expériences, que le chlorure du même métal.

—

Sur l'alcool bifluoré; par Fréd. Swarts, professeur à l'École du génie civil annexée à l'Université de Gand.

J'ai décrit dans une communication antérieure faite à l'Académie (*) le difluorbrométhane $CHFl_2$-CH_2Br et quelques composés qui s'y rattachent. J'ai annoncé dans ce travail que l'ioddifluoréthane se laisse attaquer par

(*) *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique* (Classe des sciences), 1901, n° 7, pp. 383-414.

l'eau surchauffée en se transformant probablement en alcool bifluoré.

J'ai reconnu depuis qu'il est possible d'obtenir ce dernier aux dépens du difluorbrométhane, ce qui est beaucoup plus avantageux que de devoir passer par le dérivé iodé.

Le bromure de difluoréthyle est bien moins facilement attaqué que l'iodure; aussi ai-je rencontré quelques difficultés avant de réussir à remplacer le brome par l'hydroxyle.

L'action de l'oxyde d'argent humide ne donne pas de bons résultats à cause de la formation de bromure d'argent qui enrobe l'oxyde encore inaltéré.

L'oxyde de magnésium ne convient guère non plus; l'attaque de la molécule est trop profonde et il se forme, à côté de produits de carbonisation, des composés analogues au caramel.

J'ai par contre obtenu de bons résultats avec l'oxyde jaune de mercure.

Le bromdifluoréthane est chauffé en tubes scellés avec une demi-molécule d'oxyde de mercure et une fois et demie à deux fois son poids d'eau. La réaction doit être faite entre des limites de température assez étroites. Au-dessous de 150°, la substitution du brome par l'hydroxyle se fait avec une lenteur telle que la transformation n'est pas appréciable; au-dessus de 180°, le côté fluoré de la molécule est attaqué par l'eau. La meilleure température est de 160°. Il faut alors trois jours de chauffe ininterrompue pour que tout l'oxyde de mercure soit transformé.

Les tubes doivent être choisis en un verre très résistant. Dans un but d'économie, j'avais employé au début de mes

recherches des tubes à niveau pour chaudières. Presque tous ont fait explosion. Il en fut de même pour des tubes dits « à sceller » tels qu'on les trouve chez la plupart des maisons allemandes. J'ai, au contraire, obtenu d'excellents résultats avec le *Verbundglas* de Scott. Plus de soixante tubes ont été chauffés sans que j'en aie perdu un seul.

Après refroidissement, on trouve les tubes remplis d'une belle cristallisation de bromure mercurique; on ne constate aucune pression à l'ouverture. Tout le bromdifluoréthane a disparu. Le contenu des tubes est transvasé dans un ballon et distillé au bain de glycérine.

La distillation commence à 90° et le thermomètre plongé dans la vapeur s'élève lentement jusque 100°. J'interromps alors la distillation ; j'ai reconnu, en effet, qu'à partir de 100° on n'obtient plus que l'eau pure à la distillation.

J'ajoute, par petites portions, du carbonate de potassium au produit distillé jusqu'à ce qu'il y ait une certaine quantité de sel non dissous. L'alcool bifluoré se sépare sous forme d'un liquide plus léger que la solution saturée de carbonate de potasse. Le tout est agité avec de l'éther absolu (*) pendant plusieurs heures. Après décantation, la solution éthérée de l'alcool bifluoré est desséchée.

A cet effet, je l'agite avec du sulfate de cuivre anhydre pendant au moins deux jours. Le produit sec est ensuite rectifié.

Après que l'éther a distillé, le thermomètre monte à 90°

(*) Il est indispensable de se servir pour l'extraction d'un éther soigneusement débarrassé d'alcool éthylique, sinon il est impossible de séparer ce dernier de l'alcool bifluoré.

et l'alcool bifluoré passe à la distillation entre 90° et 97°. Une petite portion du produit a un point d'ébullition inférieur à 93°. Le thermomètre s'élève ensuite lentement à 94°,5, et la majeure partie de l'alcool distille entre 94°,5 et 96°,5, sans qu'il soit possible de reconnaître un point d'arrêt bien déterminé de la colonne thermométrique.

J'ai analysé une portion du liquide recueilli à 95°.

0gr,4749 de substance m'ont donné 0gr,5062 de CO_2,
soit 0gr,1381 C ou 29.07 °/o,
et 0gr,2193 H_2O, soit 0gr,02436 H ou 5.34 °/o.

0gr,8832 de substance m'ont donné 0gr,8329 de $CaFl_2$,
soit 0gr,4062 Fl ou 46.00 °/o.

Calculé pour $C_2H_4Fl_2O$.		Trouvé.
C	29.27 °/o	29.07 °/o
H	4.90 °/o	5.34 °/o
Fl	46.34 °/o	46.00 °/o

La détermination de la densité de vapeur m'a donné des résultats normaux, confirmant les données analytiques.

Poids de substance.	Température.	Pression en millimètres de mercure.	Volume en c. c.	Densité.	Poids moléculaire déduit.
0gr,0843	100°	236.1	100	2.869	80.97

Poids moléculaire théorique : 81.81.

Le rendement de l'opération est bon, à condition que la température de chauffe n'ait pas été trop élevée. J'ai obtenu en produit brut, distillant de 90° à 97°, environ 90 °/₀ de la quantité théorique d'alcool. Les rectifications abaissent nécessairement le rendement d'une manière sensible.

Si la température de chauffe dépasse 180°, le côté fluoré de la molécule est attaqué. Le verre des tubes se corrode fortement, le liquide brunit et l'on constate à l'ouverture un dégagement de gaz. La solution aqueuse possède une forte odeur de caramel et une saveur sucrée. Elle réduit la liqueur de Fehling et le nitrate d'argent ammoniacal. Ces propriétés se comprennent aisément. Le côté fluoré de la molécule étant entamé, il doit se former de l'aldéhyde glycolique

$$\begin{array}{l} HC = O \\ \quad | \\ CH_2 - OH \end{array}$$

qui, se condensant, forme des sucres, lesquels se décomposent partiellement à haute température. Cette réaction mériterait d'être poursuivie avec plus d'insistance; elle serait probablement beaucoup plus facile à exécuter en partant du tribrométhane. Comme son étude sort du cadre de ce travail, je n'y insisterai pas actuellement.

L'oxyde jaune de mercure en présence de l'eau se comporte donc comme l'oxyde d'argent humide et vaut de l'hydroxyde mercurique. Cette similitude d'action me paraît trouver une explication très satisfaisante dans la théorie de l'ionisation. Ce sont d'ailleurs les considérations théoriques que je vais exposer qui m'ont guidé dans

le choix de l'oxyde de mercure de préférence à un autre.

L'oxyde de mercure et l'oxyde d'argent en présence de l'eau se transforment partiellement en hydroxydes, qui sont des bases puissantes, c'est-à-dire fortement ionisées. La formation de ces hydroxydes n'est limitée que par la valeur du produit limite de solubilité des ions OH d'une part, Ag ou Hg d'autre part.

Or, quand l'hydroxyde réagit sur un éther haloïde, il se forme un sel haloïde de mercure ou d'argent. Dans le cas de ce dernier métal, le produit limite de solubilité des ions Cl, Br, I et Ag est très petit. L'ion métallique disparaît presque complètement de la solution et la formation d'une nouvelle quantité d'hydroxyde d'argent devient possible, ce qui permet à la substitution hydroxylique de continuer.

Il en est de même quand on emploie l'oxyde de mercure. La formation d'un sel haloïde de ce métal entraîne la disparition presque complète des ions Hg : on sait, en effet, que les sels haloïdes de mercure ne sont guère ionisés. Il en est surtout ainsi pour le bromure et l'iodure. L'hydroxyde de mercure pourra donc se reformer et assurer la substitution progressive de l'halogène par l'hydroxyle dans la combinaison organique. L'emploi de l'oxyde de mercure me semble même préférable à celui de l'oxyde d'argent, car il ne forme pas de sels insolubles qui entravent les contacts entre les substances réagissantes. Il est probable que l'oxyde de cadmium, dont les sels sont aussi fort peu ionisés en solution aqueuse, donnerait également de bons résultats. Je me propose de faire des recherches dans ce sens.

La difficulté de séparer un corps à point d'ébullition absolument fixe m'a fait supposer que le produit n'avait pas été suffisamment desséché.

Je l'ai dissous dans l'éther absolu et mis au contact pendant une semaine avec du carbonate de potasse fondu. Ce sel se dissout lentement et en petite quantité dans la solution éthérée de l'alcool.

L'éther fut distillé au bain-marie et le résidu rectifié dans le vide. Il bouillait entre 28° et 30° sous 30 millimètres de pression. Il resta dans le ballon un résidu sirupeux dont j'aurai l'occasion de reparler plus loin. L'alcool fut rectifié sous la pression atmosphérique entre 92° et 96° : le thermomètre prit deux positions à peu près fixes, d'abord entre 93° et 94°, ensuite entre 95°,5 et 96°.

Voici les données d'une opération effectuée sur 205 grammes d'alcool provenant de 250 grammes de produit brut.

3	grammes	de	90° - 92°
30	—	—	92° - 92°,5
50	—	—	92°,5 - 93°,8
31	—	—	93°,8 - 94°,8
21	—	—	94°,8 - 95°,5
48	—	—	95°,5 - 96°
10	—	—	96° - 96°,5
193	grammes.		

L'alcool bifluoré ne pouvant avoir qu'une formule, il ne saurait être question d'un mélange de deux isomères. La variation dans le point d'ébullition devait être due à la présence d'une petite quantité d'eau que l'agent dessiccateur ne parvient pas à enlever.

Pour déterminer laquelle des portions du produit dis-

tillé représentait le corps le plus pur, j'ai pris la densité des diverses fractions du produit distillé.

Point d'ébullition.	Densité à + 17°.
92° - 92°,5	1.2756
92°,5 - 93°,8	1.2856
93°,8 - 94°,8	1.2954
94°,8 - 95°,5	1.3068
95°,5 - 96°	1.30839
96° - 96°,5	1.3066

Le liquide le plus dense est celui qui bout entre 95°,5 et 96°. C'est donc probablement le plus pur. S'il en est ainsi, c'est celui qui doit avoir le point de fusion le plus élevé. Pour contrôler ce fait, j'ai fait une série de déterminations du point de congélation sur les différents échantillons. L'alcool bifluoré est, en effet, facilement congelable à des températures voisines de — 30°, que l'on réalise aisément en ajoutant une quantité convenable d'anhydride carbonique solide à de l'acétone.

Les mesures ont été faites par le procédé de Beckmann. Le thermomètre était un thermomètre au toluol contrôlé donnant le cinquième de degré.

Le point de congélation du produit bouillant à 95°,5-96° est de —28°,2; tous les autres ont un point de congélation inférieur, qui descend jusque — 34°. Je reviendrai plus loin sur la cryoscopie des mélanges d'alcool fluoré et d'eau.

L'alcool bifluoré pur est donc celui qui distille à 95°,5-96°, comme l'indiquent le maximum de densité et le point de congélation le plus élevé de cette fraction du liquide distillé.

L'alcool bifluoré est un liquide incolore; quand il est anhydre, il n'a pas d'odeur, mais, de même que l'alcool ordinaire, il devient odorant quand il contient une petite quantité d'eau. Son odeur rappelle tout à fait celle de

l'alcool éthylique, mais elle est moins prononcée. Sa saveur ressemble à s'y méprendre à celle de l'alcool ordinaire. Il est miscible en toutes proportions à l'eau et aux dissolvants organiques.

Sa densité est de 1.31552 à 11°,8, de 1.30839 à 17°, de 1.2819 à 35°,4, de 1.2199 à 78°,4.

Son indice de réfraction pour la raie H_α est de 1.3345 à 11°,8, ce qui lui donne une réfraction moléculaire de 12.851.

J'ai déterminé le point de congélation de mélanges d'eau et d'alcool bifluoré d'une part, d'alcool bifluoré et d'eau d'autre part.

Pour la première série d'expériences, les déterminations ont été faites à l'aide d'un thermomètre de Beckmann. L'échelle de cet instrument ne comportant pas un nombre suffisant de degrés, j'ai dû repérer la graduation à plusieurs reprises à l'aide d'un point de congélation connu.

Voici les données de l'expérience :

Poids d'eau.	Poids d'alcool.	Pour cent d'alcool dans la solution.	Température de congélation.	Poids moléculaire déduit.
Grammes.	Grammes.			
10.60	0	0	0°	—
—	1.0565	9.06	— 2.311	81.5
—	1.3140	11.03	— 2.740	85.2
—	1.9368	15.45	— 3.998	86.3
—	2.6356	19.94	— 5.275	89.2
—	3.5002	24.82	— 6.840	91.2
—	4.3608	29.13	— 8.376	92.7
—	5.2518	33.13	— 9.723	96.2
—	6.0660	36.77	— 10.758	99.5
—	7.1738	40.92	— 11.948	106.2
—	8.0572	43.13	— 12.628	113.8

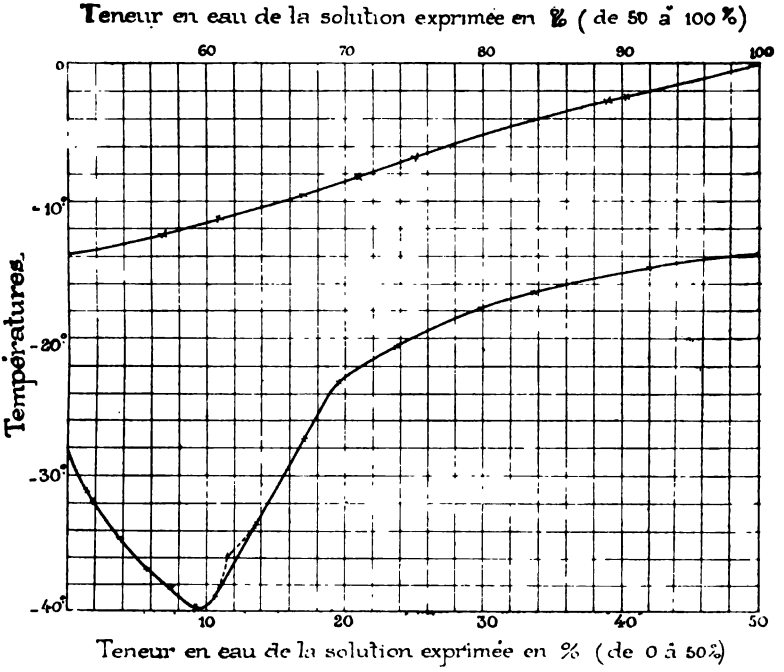
On peut reconnaître à l'inspection de ce tableau que l'abaissement du point de congélation est sensiblement proportionnel à la concentration de la solution en alcool : celui-ci présente un poids moléculaire normal à la concentration initiale de 9 °/₀ ; ce poids moléculaire s'élève lentement avec la concentration, mais même avec une teneur de 43 °/₀, on n'observe pas encore une association bien importante.

Je n'ai pu déterminer avec autant de précision les points de congélation de l'alcool aqueux, l'emploi d'un thermomètre de Beckmann étant impossible aux basses températures que j'avais à mesurer. Je me suis servi d'un thermomètre au toluol, gradué au cinquième de degré. Il n'importait pas, dans cette série d'expériences, d'établir avec une précision absolue la quantité d'eau ajoutée. Je l'ai mesurée à l'aide d'une pipette donnant exactement le centième de centimètre cube. Les erreurs que je pouvais faire en opérant ainsi ne sont pas plus fortes que celles qui résultent du défaut de précision du thermomètre.

Les résultats que je donne ci-dessous constituent l'ensemble de deux séries de mesures faites sur des quantités d'alcools différentes.

Alcool 100 °/₀.	Eau 0 °/₀.	Point de congélation - 28.2.
98.6	1.4	- 31.1
98.06	1.94	- 31.95
96.06	3.94	- 34.7
94.2	5.80	- 36.9
92.44	7.56	- 38.2
90.72	9.28	- 39.8
89.6	10.4	- 38.95
88.27	11.73	- 35.9
86.47	13.53	- 33.7
82.8	17.20	- 27.4
80.7	19.3	- 23.2
76.25	23.75	- 20.7
70.84	29.16	- 17.8
66.15	33.85	- 16.9
58.36	41.64	- 14.9

Le tableau ci-dessous représente graphiquement les variations du point de congélation avec la concentration de la solution, suivant le mode de représentation adopté d'abord par M. Etard (*).



On peut reconnaître immédiatement que pour les concentrations en alcool inférieures à 70°, la courbe est très sensiblement une droite. Elle s'infléchit ensuite brusquement, et après une portion curviligne, on retrouve une courbe presque rectiligne qui amène le point de congélation près de son minimum — 39°,8. La courbe

(*) *Ann. de chimie et de physique*, I.

présente là un point d'inflexion, le coefficient angulaire change de signe et la courbe se relève rapidement jusque — 28°,2, point de congélation de l'alcool bifluoré pur.

On sait que le minimum de température de congélation d'un mélange est le point de fusion du mélange eutectique, c'est-à-dire de la dissolution solide des deux corps l'un dans l'autre. Dans le cas qui nous occupe, ce mélange contient environ 9.28 °/₀ d'eau. Il correspond sensiblement à la formule $2C_2H_5Fl_2OH.H_2O$.

La chute brusque de la courbe vers ce point cryohydratique : à partir des concentrations en alcool supérieures à 70°, nous indique qu'au-dessus de cette concentration, l'alcool doit entrer en combinaison avec l'eau pour former un hydrate. S'il n'en était pas ainsi, la courbe des points de congélation devrait rester rectiligne ou même se relever si l'association de l'alcool devenait importante.

Cette association de l'alcool bifluoré se manifeste nécessairement dans les dissolvants associants, comme le benzol. Voici les données d'une série de déterminations cryoscopiques du poids moléculaire dans une solution benzolique.

Poids de benzol (P).	Température de congélation.	Poids d'alcool bifluoré dissous (S).	Poids moléculaire déduit $M = \frac{49 \times S}{P(T - t)}$.
15gr,31	3°,720	—	—
—	2°,416	0.4154	102.9
—	1°,77	0.8374	137.1
—	1°,237	0.3198	168.5
—	0°,873	2.013	226.2

L'association de l'alcool bifluoré dans le benzol est moindre que celle de l'alcool éthylique à concentration moléculaire égale, comme le montre le petit tableau suivant (*) :

CONCENTRATION MOLÉCULAIRE (dans 100 grammes de benzol).		COEFFICIENT D'ASSOCIATION.	
Alcool bifluoré.	Alcool.	Alcool bifluoré.	Alcool.
	0.0236	.....	1.32
0.0335	.....	1.25	
	0.05	.....	1.79
0.0666	.....	1.67	
	0.0756	.....	2.17
0.1035	.....	2.05	
	0.126	.....	2.78
0.1600	.....	2.76	
	0.192	.....	3.45

On sait que Ramsay et Shields (**) ont trouvé dans la mesure de la tension superficielle un moyen fort élégant de déterminer le coefficient d'association d'un corps liquide en l'absence de tout dissolvant.

(*) Les données relatives à l'alcool sont empruntées à Beckmann. (*Zeitschr. für physik. Chem.*, Bd II, S. 715.)

(**) *Zeitschr. für physik. Chem.*, Bd XII, S. 433.

L'énergie superficielle moléculaire E_m donnée par la formule

$$E_m = S \times V_m^{\frac{2}{3}},$$

V_m étant le volume moléculaire apparent et S la tension superficielle, cette énergie moléculaire décroît avec la température, et sa dérivée par rapport à la température est constante chez les corps non associables et égale à 2.121, tandis qu'elle est toujours plus petite pour les corps associés. D'après Ramsay et Shields, le rapport de cette dérivée à la constante 2.121 permet de mesurer le coefficient d'association c :

$$c = \sqrt[3]{\frac{2.121}{K}}.$$

Dans cette formule, $K = \frac{\Delta E_m}{\Delta t}$.

J'ai déterminé la tension superficielle de l'alcool bifluoré par le procédé simplifié des savants anglais. S'il n'est pas d'une rigueur absolue, il permet cependant de trouver le coefficient d'association avec une approximation suffisante. Les mesures ont été faites à 17°,8, à 35°,4 (vapeur d'éther) et à 78°,4 (vapeur d'alcool éthylique).

Le tube capillaire que j'ai employé n'était pas exactement circulaire.

Sa section était régulièrement elliptique. Le grand axe avait $0^{cm},0218$, le petit $0^{cm},0203$.

Si

a est le grand axe de l'ellipse,
b le petit axe,
h la hauteur de la colonne liquide,

ces longueurs étant exprimées en centimètres,

d la densité,

la tension superficielle, mesurée en dynes, est égale à

$$S = \frac{g.h\ a.b.d}{\frac{3}{2}(a+b) - \sqrt{ab}}.$$

Les données expérimentales que j'ai observées sont, à 17°,8, 35°,4 et 78°,4 :

T = 17°,8.	T = 35°,4.	T = 78°,4.
$a = 0^{cm},0218$	—	—
$b = 0,0203$	—	—
$d = 1,307$	1,282	1,219
$h = 4,60$, $4,595$, $4,605$ } moy. 4,60	4,415, 4,405, 4,42 } moy. 4,415	3,92, 3,92 } moy. 39,2

Les tensions superficielles qui s'en déduisent sont :

$S_{17°,8} = 31.019$ $S_{35°,4} = 29.201$ $S_{78°,4} = 24.105$

L'énergie moléculaire superficielle est égale à

489.45 467.2 407.2 ergs

La surface moléculaire $V^{\frac{2}{3}}$ est, en effet, de :

15.78 16.00 16.53 cm^2

Nous tirons de ces données les valeurs de

$$\frac{\Delta(s.v^{\frac{2}{3}})}{\Delta t} = K.$$

$$K_{35.4-17.8} = 1.263$$

$$K_{78.4-35.4} = 1.407$$

Les coefficients d'association entre 17°,8 et 35°,4 et entre 35°,4 et 78°,4, que l'on trouve en se servant des valeurs trouvées pour K, sont respectivement de 1.679 et 1.507.

Il est à remarquer que l'association de l'alcool bifluoré à l'état de liquide pur est beaucoup moins forte que celle de l'alcool éthylique. Les valeurs de K sont pour ce dernier de 1.083 entre 16° et 46°, de 1.172 entre 46° et 78°; les coefficients d'association correspondants, de 2.74 et de 2.43.

Les mesures de tension superficielle m'ont donc donné à cet égard des résultats concordant avec ceux que m'avait fournis la cryoscopie.

La substitution de l'hydrogène par le fluor diminue donc la tendance à l'association. A première vue, ce fait paraît assez étrange. Nous savons combien les fluorures minéraux ont une tendance prononcée à s'associer en groupements complexes. Cependant, cette propriété de l'atome de fluor de se fixer à lui-même semble complètement perdue dans ses combinaisons organiques. Je n'ai jamais trouvé, parmi les nombreux composés fluorés que j'ai étudiés, un seul corps dont la densité de vapeur, le poids moléculaire déterminé par cryoscopie ou ébullio-

scopie fussent anormaux du fait de la présence de l'atome de fluor.

En outre, la substitution de l'hydrogène par le fluor augmente dans une forte proportion la tension superficielle de l'alcool.

A 20°, celle-ci est pour l'alcool de 22.03, tandis qu'elle est voisine de 31° pour l'alcool bifluoré.

Dans l'étude des propriétés chimiques de l'alcool bifluoré, j'ai recherché surtout celles qui devaient résulter de l'influence du groupement fortement négatif Fl_2 sur l'hydroxyle alcoolique.

L'activité chimique de l'hydrogène hydroxylique est sensiblement exaltée par la présence des deux atomes de fluor dans la chaîne hydrocarbonée. Aussi l'alcool bifluoré a-t-il un caractère acide beaucoup plus prononcé que les alcools primaires monovalents. On ne peut cependant pas le regarder comme un acide vrai.

Quand on ajoute de la soude caustique solide à de l'alcool bifluoré, on constate une élévation sensible de température et la soude se dissout. Comme je voulais éviter toute réaction secondaire sur l'angle fluoré de la molécule, j'ai pris soin d'éviter cette élévation de température et j'ai laissé la dissolution de la soude s'effectuer lentement à la température ordinaire.

Dans une expérience, j'ai ajouté à 10 grammes d'alcool bifluoré 3 grammes, soit un peu plus d'une demi-molécule-gramme, de soude caustique du sodium. Après dix jours, la soude était complètement dissoute et il s'était formé un liquide extrêmement sirupeux.

Lorsqu'on ajoute à cette dissolution son volume d'éther absolu, il ne se produit qu'un léger trouble, mais il ne se sépare pas de solution concentrée de soude caustique.

Si l'on filtre et qu'au liquide filtré on ajoute maintenant de cinq à dix fois son volume d'éther absolu, on obtient un précipité cristallin très volumineux. Ce précipité doit être filtré dans une atmosphère d'hydrogène pur et sec, puis desséché dans le vide. On recueille ainsi une poudre cristalline d'un blanc pur, déliquescente, constituée de difluor-alcoolate de sodium pur.

Je l'ai analysé en le transformant en chlorure de sodium dans un courant d'acide chlorhydrique pur. Le chlorure a été dosé ensuite par transformation en sulfate.

$0^{gr},3401$ de substance m'ont donné $0^{gr},2285$ Na_2SO_4,
soit $0^{gr},07410$ Na ou 21.82 %.

Calculé pour $CHFl_2 - CH_2 - ONa$ Na 22.11 %.

On peut considérer ce résultat analytique comme très satisfaisant, étant donnée la grande altérabilité du produit à l'air.

Cet alcoolate est soluble dans l'alcool éthylique, dans un mélange d'éther et d'alcool bifluoré. Il est également soluble dans l'eau.

Cette dissolution aqueuse possède une saveur fortement alcaline et rougit par la phénolphtaléine. Il y a donc décomposition de l'alcoolate par l'eau.

Mais, inversement, une solution de soude caustique rougie par la phénolphtaléine se décolore quand on y ajoute une quantité suffisante d'alcool bifluoré. Il y a là un phénomène d'équilibre qui se déplace suivant les quantités relatives d'eau et d'alcool.

L'alcool bifluoré est donc beaucoup plus actif vis-à-vis des bases que l'alcool éthylique, dont on ne peut isoler l'alcoolate par l'action de la soude caustique sur l'alcool.

L'alcool bifluoré se combine très facilement à la chaux vive et à la strontiane à la température ordinaire. Ces deux bases augmentent énormément de volume quand on les introduit dans de l'alcool bifluoré pur et il se forme un composé cristallin qui n'est pas soluble dans l'alcool. Je ne suis pas parvenu à le dissoudre, même à 150°, et en opérant avec un très grand excès d'alcool. Il en résulte que je n'ai pu isoler un produit pur; il reste toujours de la chaux ou de la strontiane inaltérées, et comme leurs alcoolates ne sont solubles dans aucun dissolvant, il est impossible de les séparer des impuretés. Les résultats analytiques que j'ai obtenus m'ont toujours indiqué une proportion trop forte de chaux et se rapprochaient de ceux qu'eût fournis un corps de la formule

$$(CHFl_2 - CH_2O)_2\ Ca.\ CaO.$$

L'alcoolate de calcium se décompose avec incandescence quand on le chauffe. Il augmente alors considérablement de volume et laisse un résidu de fluorure de calcium et de charbon. En même temps s'échappent des composés fluorés volatils que je n'ai pu examiner.

La formation de cet alcoolate à froid doit faire rejeter l'emploi de la chaux vive comme moyen de dessiccation de l'alcool bifluoré.

Le caractère légèrement basique de l'hydrogène alcoolique de l'alcool bifluoré est encore plus nettement mis en évidence par l'action de ce corps sur le carbonate de potassium fondu.

Comme j'ai déjà eu l'occasion de le signaler plus haut, le carbonate de potassium fondu se dissout dans l'alcool bifluoré, même si celui-ci est en solution éthérée.

Cette dissolution éthérée laisse alors, après distillation dans le vide, un résidu sirupeux, soluble dans l'éther et qui, après plusieurs mois de séjour dans un exsiccateur à vide, finit par se prendre en cristaux extrêmement déliquescents de difluoralcoolate de potassium.

L'alcool bifluoré décompose donc le carbonate neutre de potassium. J'avais d'abord pensé que la formation de l'alcoolate était due à la présence d'une petite quantité de potasse caustique libre dans le carbonate employé.

L'analyse du carbonate m'a démontré que ce sel était pur; la formation de l'alcoolate ne pouvait donc provenir que d'une décomposition du carbonate.

Il ne se dégage pas d'anhydride carbonique dans cette réaction; il est fixé et transformé en bicarbonate qui n'est pas attaqué par l'alcool bifluoré, comme j'ai pu m'en assurer par des expériences directes. D'autre part, nous nous trouvons derechef en présence d'un phénomène réversible : l'alcoolate de potassium est décomposé par l'eau et l'anhydride carbonique avec formation de carbonate.

L'alcool fluoré se comporte donc comme un acide faible. J'ai essayé de déterminer sa conductibilité électrique en solution, à l'effet d'établir sa constante de dissociation, mais ces recherches n'ont guère donné de résultats. La conductibilité devait être très petite, car la cryoscopie d'une solution aqueuse à 9 % indiquait un poids moléculaire normal; la dissociation électrolytique était donc très faible.

J'ai trouvé comme conductibilité moléculaire d'une solution demi-normale 0.02, c'est-à-dire qu'elle est presque nulle. De plus, il n'est guère possible de faire des mesures exactes, la résistance de l'électrolyte dimi-

nuant avec une rapidité extraordinaire par suite de l'oxydation provoquée par le platine des électrodes. Après un jour de contact avec les électrodes, le courant passant, la résistance devient soixante fois plus faible et la solution présente une réaction nettement acide. On ne peut employer des électrodes polies, car, dans ces conditions le téléphone ne donne plus de minimum appréciable à cause des fortes résistances que l'on doit mesurer et les mesures perdent toute exactitude.

La valeur 0.02 donnée plus haut a été déterminée en établissant les résistances immédiatement après immersion des électrodes. Elle n'est, néanmoins, qu'une donnée approximative.

Pour établir une nouvelle comparaison entre l'alcool fluoré et l'alcool éthylique, j'ai établi la vitesse de saponification de l'acétate de difluoréthyle CH_3-CO_2-CH_2-$CHFl_2$. Cet éther se prépare très facilement par l'action du chlorure d'acétyle sur l'alcool. Celui-ci est placé dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux. On laisse arriver goutte à goutte le chlorure d'acétyle, dont on prend un très léger excès. Il se produit une réaction fort vive; aussi le ballon doit-il être refroidi extérieurement. Quand le dégagement d'acide chlorhydrique a cessé, on chauffe au bain-marie pour chasser l'acide chlorhydrique dissous, on laisse refroidir et l'on verse dans de l'eau salée. L'éther se sépare; on le lave avec une solution étendue de soude caustique et on le sèche sur du chlorure de calcium.

En rectifiant ensuite, on obtient l'acétate de difluoréthyle pur, qui bout à 106°. C'est un liquide incolore, peu soluble dans l'eau, d'une odeur qui rappelle tout à fait celle de l'acétate d'éthyle. Sa densité à 15° est de 1.1781.

Il ne se combine pas au chlorure de calcium, comme le fait l'acétate d'éthyle.

On sait que MM. de Hemptinne (*) et Löwenherz (**) ont déterminé la vitesse de saponification des éthers composés par l'acide chlorhydrique décime-normal. Ils sont arrivés à la conclusion que la nature de l'alcool a peu d'influence sur la vitesse de saponification. M. de Hemptinne a trouvé les constantes de saponification respectivement égales à 0.001432, 0.001481, 0.001458 pour les acétates de méthyle, de propyle et d'éthyle à la température de 25°.

La concentration de l'acide décime-normal était prise comme unité, l'unité de temps était égale à cinq minutes.

M. de Hemptinne avait établi au préalable la solubilité de l'éther dans l'acide chlorhydrique. Il employait une solution saturée d'éther et laissait la saponification diminuer progressivement le titre en éther. Il a donc appliqué la formule

$$K = \frac{1}{t} \lg \frac{C}{C - x},$$

C étant la concentration initiale en éther, x la quantité d'éther saponifié. J'ai préféré opérer à concentration constante; j'ai ajouté à l'acide chlorhydrique décime une quantité d'éther telle qu'il en restât une partie non dissoute à la fin de l'expérience. La concentration de l'éther reste

(*) *Zeitschr. für physik. Chem*, Bd XIII, S. 561.
(**) *Ibid.*, Bd XV, S. 384.

ainsi constante et la formule donnant la constante de saponification se réduit à

$$K = \frac{x}{C.t};$$

x se détermine en titrant l'acide formé par la baryte.

J'ai opéré de la manière suivante :

Six tubes en verre d'Iéna, soigneusement nettoyés à l'acide chromique et soumis au préalable pendant plusieurs jours à l'action de l'acide chlorhydrique étendu, furent fixés sur un tambour. J'ai introduit dans chacun d'eux 25 centimètres cubes d'acide chlorhydrique décime et $1^{cc},5$ d'acétate de difluoréthyle. Les tubes furent fermés à l'aide de bouchons paraffinés.

Le tambour, fixé sur un axe horizontal, fut immergé dans un thermostat chauffé à 25° et animé d'un mouvement de rotation continu. A des intervalles déterminés, je retirais un des tubes, je filtrais son contenu pour retenir l'éther non dissous et je prélevais 20 centimètres cubes du liquide filtré, dans lesquels je titrais l'acide formé par la baryte. Après trente-six heures environ, tout l'éther est saponifié.

Pour déterminer la concentration de la solution saturée d'éther, j'ai opéré dans les mêmes conditions, mais avec de l'eau pure comme dissolvant. Après avoir laissé l'acétate de difluoréthyle au contact de l'eau pendant six heures, j'ai filtré et j'ai ajouté à 20 centimètres cubes de la solution une quantité de baryte titrée plus que suffisante pour saponifier tout l'éther. Le liquide fut abandonné à lui-même pendant quarante-huit heures, le temps qui assure une saponification totale, puis l'excès de baryte fut titré par l'acide chlorhydrique décime.

J'avais reconnu que l'eau pure ne saponifie pas l'acé-

tate de difluoréthyle d'une manière appréciable après six heures. En effet, la première goutte de baryte ajoutée à l'eau lui communique une réaction franchement alcaline.

J'ai préféré déterminer la solubilité comme je viens de le dire plutôt que de suivre la méthode généralement adoptée, qui consiste à prélever après quelques minutes l'un des tubes contenant l'acide chlorhydrique et l'éther mis en expérience pour y doser par saponification l'éther dissous. Quelques minutes ne suffisent en effet pas pour que la saturation de l'eau acidulée par l'éther soit complète, et des mesures de solubilité que j'ai faites m'ont prouvé que ce n'est qu'après plusieurs heures que l'eau est saturée d'éther.

On pourrait invoquer qu'en déterminant la solubilité dans l'eau plutôt que dans l'acide décime, j'ai introduit une cause d'erreur. On sait en effet, par les recherches de Rothmund (*), que les électrolytiques ont pour effet de diminuer la solubilité des non-électrolytes dans l'eau. Je ferai remarquer d'abord que cette action n'est guère sensible avec des solutions aussi étendues. J'ai de plus contrôlé l'exactitude du procédé opératoire de la manière suivante :

Un tube contenant de l'acide chlorhydrique décime-normal et de l'éther fut maintenu pendant six heures à 25°, puis retiré du thermostat. J'ai filtré son contenu et neutralisé exactement par la baryte l'acide chlorhydrique et l'acide acétique qui s'étaient formés. J'obtins une solution neutre et saturée d'acétate de difluoréthyle, à laquelle j'ajoutai *immédiatement* un grand excès de baryte, de manière à obtenir après quarante-huit heures une saponi-

(*) *Zeitschr. für physik. Chem.*, Bd XXXIII, S. 401.

fication totale par la base. En dosant ensuite l'excès de base, je pouvais calculer la quantité d'éther dissous. Les deux manières d'opérer m'ont donné le même résultat.

Vingt centimètres cubes de solution saturée exigent $37^{cc},3$ de baryte décime-normale pour la saponification de l'éther dissous. (Moyenne de cinq déterminations.) Un litre d'eau dissout donne $23^{gr},163$ d'acétate de difluoréthyle.

Voici les résultats de trois séries de mesures de vitesse de saponification faites, la première à 25°2, les deux autres à 25°.

Température : 25°,2.

T en minutes.	$\frac{x}{c}$	K.
270′	0.1206	0.000414
560′	0.2534	0.000419
1425′	0.7453	0.000416
1780′	Il n'y a plus d'éther non dissous.	

Température : 25°.

T.	$\frac{x}{c}$	K.
340′	0.1340	0.000396
355′	0.2230	0.000402
1380′	0 5550	0.000402
1740′	Il n'y a plus d'éther non dissous.	

T.	$\frac{x}{c}$	K.
300′	0.1172	0.000393
560′	0.2297	0.000410
1440′	0.5790	0.000402

Moyenne des deux dernières séries : K = 0.0004013

Comme on le voit, les différentes valeurs trouvées pour k ne s'écartent guère sensiblement les unes des autres; la première est cependant toujours un peu plus petite que les suivantes; ce fait provient sans doute de ce qu'au début de l'expérience, la saturation de la solution aqueuse n'est pas parfaite, ce qui doit ralentir la vitesse de saponification. Cette cause d'erreur se fait surtout sentir sur la première mesure.

M. de Hemptinne a pris pour unité de temps cinq minutes et il a calculé les valeurs de la constante en se servant des logarithmes ordinaires. Pour que les résultats auxquels il est arrivé fussent comparables aux miens, je devais donc multiplier ces derniers par

$$5 \times 0.4343 = 21.1715.$$

La constante de saponification de l'acétate de difluoréthyle ainsi modifiée devient égale à

$$0.0008707.$$

Elle s'écarte considérablement de celles que M. de Hemptinne a trouvées pour les alcools primaires qu'il a étudiés. Elle se rapproche fortement de la valeur trouvée par Löwenherz pour l'acétate de phényle, qui aurait à 25° une constante de vitesse de saponification égale à 0.00086.

Le caractère acide de l'alcool bifluoré est donc de même ordre que celui du phénol, ce qui concorde bien avec ce que nous avons vu plus haut de l'action de l'alcool bifluoré sur les bases.

L'alcool bifluoré se combine au chlorure de calcium et

diffère en cela de l'alcool bichloré décrit par M. Delacre (*).

Il brûle avec une flamme presque incolore en répandant des fumées d'acide fluorhydrique. Ses vapeurs attaquent le verre à une température élevée. Comme l'angle fluoré est beaucoup plus résistant que l'angle chloré ou bromé, l'alcool bifluoré n'est pas décomposé par une solution ammoniacale de nitrate d'argent qu'il ne réduit pas.

L'alcool bifluoré se laisse facilement oxyder par un mélange de bichromate de potassium et d'acide sulfurique pour donner naissance à de l'acide difluoracétique. Si on laisse couler la solution sulfurique d'acide chromique dans l'alcool étendu à 40 °/₀, il se produit une élévation de température qui peut porter le liquide à l'ébullition. L'oxydation se fait aussi très bien par le permanganate de potassium. Je ne m'étendrai pas davantage ici sur la formation de l'acide difluoracétique, dont je réserve l'étude pour un travail prochain.

Je dois faire remarquer que je ne suis pas parvenu jusqu'ici à obtenir le produit d'oxydation intermédiaire : l'aldéhyde bifluoré. Tous les essais que j'ai tentés dans ce but ne m'ont donné que de l'acide difluoracétique.

J'avais d'abord opéré de la manière suivante : Je versais dans un ballon une solution à 20 °/₀ d'alcool bifluoré et la quantité théorique de bichromate de potassium. Le ballon était relié par l'intermédiaire d'un réfrigérant à un tube en U fortement refroidi destiné à condenser les

---

(*) *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique*, 3e sér., t. XIII, n° 3, 1887.

vapeurs d'aldéhyde. A l'aide d'un entonnoir à robinet, je laissais couler goutte à goutte de l'acide sulfurique dans le ballon. L'introduction de l'acide provoquait une réaction violente et l'on percevait nettement l'odeur de l'aldéhyde à l'orifice de l'appareil tout au début de l'opération. Mais cette odeur disparaissait rapidement et il ne se condensait rien dans le tube en U.

En distillant ensuite, j'ai recueilli entre 90° et 100° une partie de l'alcool bifluoré inaltéré, tandis que le reste était passé à l'état d'acide difluoracétique.

Pfeiffer ayant montré que dans la préparation de l'isobutyl-aldéhyde (*) il se passe un phénomène analogue, que l'on évite en remplaçant le mélange de bichromate et d'acide sulfurique par de l'acide chromique, j'ai essayé de faire de même, mais sans plus de succès.

Voici le résultat d'une opération :

Vingt grammes d'anhydride chromique pur et sec ont été dissous dans 100 centimètres cubes d'eau et additionnés de 30 centimètres cubes d'acide sulfurique. Cette solution fut refroidie avant l'emploi.

D'autre part, j'ai introduit dans le ballon de l'appareil que j'ai décrit plus haut, une dissolution de 24gr,5 d'alcool bifluoré dans 50 centimètres cubes d'eau. J'ai laissé arriver ensuite très lentement les premières gouttes de la solution sulfurique d'acide chromique. J'opérais donc toujours en présence d'un excès d'alcool. A la température ordinaire, la réaction ne se fait guère ; mais la réduction devient immédiate à 80°.

(*) *Berichte*, t. V, p. 699.

Au début, j'ai perçu une légère odeur d'aldéhyde. Après introduction de tout le mélange oxydant, j'ai chauffé à 100°. Il a distillé 11gr,1 d'un produit que j'ai rectifié après dessiccation et qui m'a donné 10gr,6 d'alcool fluoré inaltéré.

J'ai ensuite distillé dans le vide jusqu'à siccité le résidu non volatil à 100° sous la pression atmosphérique. J'obtins un liquide à réaction fortement acide, qui fut neutralisé par une solution titrée de carbonate de sodium. La quantité d'acide difluoracétique formée correspondait à 11gr,7 d'alcool bifluoré. Le sel de sodium fut isolé et pesé; cette opération contrôla le dosage d'alcool bifluoré oxydé. Si l'on tient compte du fait qu'une séparation par distillation ne saurait être rigoureusement quantitative, on reconnaît que dans l'expérience que je viens de décrire, la moitié de l'alcool a été oxydée à fond, l'autre restant inaltérée.

Je n'ai pas mieux réussi avec de l'anhydride chromique sec agissant sur l'alcool pur : la réaction est trop vive. Le permanganate de potassium en solution acide ne convient pas non plus; de même le mélange de bioxyde de manganèse et d'acide sulfurique.

J'ai donc dû renoncer jusqu'à présent à obtenir la difluoraldéhyde, mais je n'ai pas abandonné mes recherches.

L'alcool bifluoré est attaqué avec violence par le pentachlorure de phosphore.

Il se produit un liquide très volatil qu'il est fort malaisé de retenir dans des tubes condenseurs, à cause des grandes quantités d'acide chlorhydrique qui s'échappent tumultueusement.

J'ai fait couler lentement l'alcool bifluoré sur du pentachlorure de phosphore, recouvert de xylol pour modérer la réaction. Les gaz qui s'échappaient étaient recueillis dans deux tubes en U soigneusement refroidis. Le premier contenait de l'eau et était destiné à absorber l'acide chlorhydrique; le second, plongé dans un mélange réfrigérant, servait à retenir le chlorure formé.

Malgré ces précautions, je n'ai pu isoler que très peu de l'éther chloré; il est presque complètement perdu à cause de la violence de la réaction qui empêche une condensation efficace.

Le chlorure de difluoréthyle est un liquide plus lourd que l'eau, qui bout à 36°. Je n'en ai pu réunir une quantité suffisante pour faire l'étude de ses propriétés chimiques.

De même que dans les acides gras substitués, le remplacement du chlore par le fluor ne produit pas dans l'alcool l'abaissement régulier de 43° que l'on observe pour les dérivés des hydrocarbures. L'alcool bichloré bout à 146°, l'alcool bifluoré à 95°,5.

La substitution de chaque atome de chlore produit donc une chute de température à 25°. Cet abaissement de température est de 30° pour l'éther acétique. Ces valeurs se rapprochent de celles que j'ai observées pour l'acide fluoracétique (*).

Dans un prochain mémoire, je décrirai les amines dérivées de l'alcool éthylique bifluoré.

(*) *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique,* 3e sér., t. XXXI, p. 675, 1896.

—

Influence de la pression sur la propagation de l'explosion dans les gaz; par Alex. de Hemptinne.

Si l'on porte à une certaine température une portion d'un mélange gazeux de composition convenable, la combinaison des gaz se fait avec plus ou moins d'énergie et dégage parfois une chaleur suffisante pour porter successivement tous les points de la masse à une température élevée; la combinaison s'effectue alors de proche en proche, avec une rapidité qui dépend de la nature des gaz et des conditions de l'opération.

La température et la pression exercent une grande influence sur le phénomène de l'explosion; nous nous proposons d'étudier particulièrement l'influence de ce dernier facteur, tantôt en opérant à des pressions très faibles, puis sur quelques mélanges à des pressions élevées.

SUR LA PRESSION LIMITE A LAQUELLE L'EXPLOSION N'A PLUS LIEU.

Nous avons fait ces expériences au moyen de l'appareil représenté figure 1. Il se compose d'un tube en verre T, long d'environ 50 centimètres sur 20 millimètres de diamètre; en *a* et *b* se trouvent soudés deux fils de platine dont les pointes sont distantes d'environ 2 millimètres. En R se trouve un robinet; en C, on fixe un long tube en caoutchouc L qui est fixé, d'autre part, sur un récipient A plein de mercure. B est un tube en verre de

petite section qui plonge dans le mercure M. En E se trouve une échelle graduée permettant de lire la hauteur du niveau du mercure.

Après avoir ouvert le robinet R, on fait le vide dans l'appareil, on y introduit une certaine quantité du gaz sur lequel on veut expérimenter et ensuite la quantité calculée d'oxygène nécessaire à la combustion complète; cette opération peut se faire avec un degré d'exactitude suffisant.

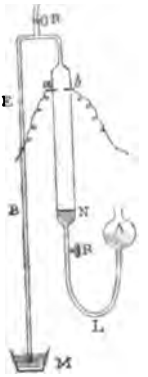


Fig. 1.

Il est prudent de laisser le mélange en repos un temps assez long pour être certain de son homogénéité; dans la plupart de nos expériences, ce temps a été de vingt-quatre heures environ.

Après avoir réduit la pression du mélange gazeux à 20 ou 30 millimètres, on fait jaillir entre *a* et *b* l'étincelle d'une bobine de Ruhmkorff; si l'explosion ne se produit pas, on ouvre le robinet R, et le mercure, en pénétrant dans le tube T, comprime les gaz d'une quantité que l'on peut aisément déterminer en lisant la hauteur du niveau du mercure en E; on produit alors une seconde étincelle et ainsi de suite jusqu'au moment où l'on arrive à une pression où a lieu l'explosion.

Mélange tonnant $H_2 + O$.

Ce mélange a été préparé par l'électrolyse de l'eau acidulée et employé tantôt à l'état sec, puis humide;

dans l'un et l'autre cas, nous n'avons pas constaté de différence sensible dans les phénomènes.

Les chiffres suivants donnent, en millimètres, la pression à laquelle l'explosion a eu lieu : 85, 80, 83, 34, 45, 42, 38, 35, 75, 40, 35, 45, 50.

Comme on le voit, ces pressions diffèrent sensiblement l'une de l'autre. A quelle cause attribuer ces écarts pour des mélanges de composition pourtant identique?

Le chiffre minimum 34 et, en général, les chiffres les moins élevés ont été obtenus après avoir laissé séjourner le mélange gazeux pendant un temps assez long dans l'appareil; or le mélange préparé directement par l'électrolyse devrait pourtant, selon toute probabilité, être bien homogène avant d'être introduit dans l'appareil; il faut croire qu'il n'en a pas été ainsi et que l'homogénéité troublée par le transvasement n'a eu lieu qu'après un repos plus ou moins long.

Dans certains cas, nous avons remarqué que si l'on prend, par exemple, un mélange à la pression de 35 millimètres, il ne fait pas explosion à la première étincelle; si l'on attend quelques minutes, et que l'on fait jaillir une seconde étincelle, l'explosion a parfois lieu alors; d'autres fois, il faut ainsi plusieurs étincelles successives pour provoquer l'explosion.

Ces phénomènes sont-ils dus à la variation de l'homogénéité du mélange, ou au caprice de la décharge électrique, qui, suivant l'étendue de la zone où elle provoque une combinaison, engendre des conditions plus ou moins favorables à l'explosion?

Le phénomène suivant que nous avons observé prouve que la décharge électrique n'est pas sans jouer un rôle plus ou moins important.

Prenons un mélange; à la pression de 25 millimètres,

lançons une étincelle dans le mélange : nous observons une légère variation du niveau du mercure. Sur le trajet de la décharge, il s'est donc produit une combinaison partielle trop peu énergique pour se propager dans toute la masse. Comprimons le mélange successivement aux pressions de 30, 35, 40 ... millimètres et lançons chaque fois une étincelle : l'explosion a lieu parfois à 40 millimètres, d'autres fois à une pression plus élevée, jusqu'à 80 millimètres. Dans les cas précédents, les étincelles successives ont pu altérer la composition du mélange en produisant une combinaison partielle; cette altération n'a probablement pas une grande influence sur l'explosion; en effet, à une même pression, le même mélange fait parfois explosion à la troisième étincelle; de plus, nous avons altéré la composition du mélange en opérant avec un excès de l'un ou de l'autre gaz et nous n'avons pas constaté de grande influence; enfin, comme nous l'avons dit, le degré de dessiccation du gaz ne semble pas non plus avoir une grande influence.

Afin de vérifier si les irrégularités observées sont dues à la décharge électrique, nous avons opéré avec un autre appareil, semblable à celui représenté figure 1, mais avec cette différence que les fils *a* et *b* sont remplacés par un fil continu en platine tourné en spirale; lorsqu'on lance un courant assez intense, le fil devient incandescent et détermine l'explosion.

Si l'on remplit l'appareil de mélange tonnant à la pression de 50 millimètres et si l'on porte le platine à l'incandescence, le niveau du mercure monte plus ou moins rapidement; la combinaison des gaz se fait donc plus ou moins vite dans ces conditions, mais il n'y a pas d'explosion.

Si l'on prend un mélange frais d'une pression plus élevée, 100 millimètres par exemple, le mercure monte encore plus rapidement. En d'autres termes, la vitesse de la réaction croît avec la pression ; on arrive ainsi finalement à une pression où la chaleur dégagée par la réaction est telle que la combinaison s'effectue brusquement dans toute la masse; il y a alors ce que l'on désigne généralement sous le nom d'explosion. Nous avons trouvé ainsi qu'à la pression de 194 millimètres, le mélange tonnant fait toujours explosion, tandis qu'à la pression de 190 millimètres, il y a une combinaison très rapide. Ces expériences ont été répétées un grand nombre de fois, et nous avons toujours constaté que l'explosion déterminée par l'incandescence du platine se fait entre les limites ci-dessus indiquées; nous ne ferons donc qu'une petite erreur en prenant 192 millimètres pour la pression où l'explosion a lieu.

Nous savons, d'après les travaux de Berthelot, Vieille, Mallard et Le Chatelier, que la combustion progressive dans les mélanges gazeux explosifs ne s'avance que de quelques centimètres par seconde, lorsque l'inflammation a lieu simplement sous l'influence de l'incandescence. Sous l'influence d'une explosion locale violente, il peut se produire une onde explosive, dont la vitesse est environ mille fois plus grande.

D'après les expériences précédentes, il est donc probable que la décharge électrique détermine une onde explosive; c'est par suite de la violence de l'explosion locale que celle-ci a sans doute lieu à des pressions plus basses que pour l'incandescence. La décharge électrique et la formation de l'onde étant des phénomènes très capricieux, on conçoit aisément que l'explosion provoquée par l'étincelle ne s'effectue pas toujours à une pres-

sion aussi fixe que pour celle déterminée par l'incandescence.

Le phénomène de l'explosion à des pressions très basses sous l'influence des décharges électriques et l'allure capricieuse de ces phénomènes semblent indiquer que certaines vibrations sont particulièrement favorables à la combinaison brusque des mélanges gazeux.

Les phénomènes que nous avons observés pour le mélange tonnant offrent les mêmes caractères pour les mélanges qui suivent; nous n'avons donc pas à entrer dans des détails descriptifs pour ceux-ci.

Oxyde de carbone et oxygène.

L'oxyde de carbone a été préparé par l'action de l'acide sulfurique sur l'acide oxalique; l'oxygène a été obtenu par l'électrolyse.

Le mélange $2CO + O_2 = CO_2$ fait explosion sous l'influence de la décharge électrique, aux pressions de 62, 75, 75, 58.

Sous l'influence de l'incandescence, entre 140 et 150 millimètres, approximativement 145 millimètres.

Alcool méthylique et oxygène.

Des vapeurs d'alcool méthylique et de l'oxygène ont été introduits dans l'appareil de manière à former le mélange

$$2CH_3OH + 3O_2 = 2CO_2 + 4H_2O.$$

L'étincelle détermine l'explosion aux pressions : 77, 55, 72, 45, 70.

L'incandescence provoque l'explosion entre 140 et 150 millimètres, soit 145.

Alcool éthylique.

Le mélange $C_2H_5OH + 3\,O_2 = 2\,CO_2 + 3\,H_2O$

fait explosion { par la décharge électrique aux pressions de 50, 65, 40.
par l'incandescence entre 120 et 130, soit 125 millim.

Éther.

Le mélange $(C_2H_5)_2O + 6\,O_2 = 4\,CO_2 + 5\,H_2O$

fait explosion { par la décharge aux pressions de 55, 50, 60, 40, 35, 45.
par l'incandescence entre 120 et 130, soit 125 millim.

Benzol.

Le mélange $2\,C_6H_6 + 15\,O_2 = 12\,CO_2 + 6\,H_2O$

fait explosion { par la décharge aux pressions de 41, 30, 32, 25.
par l'incandescence entre 110 et 100, soit 105 millim.

Acétylène.

Le mélange $2\,C_2H_2 + 5\,O_2 = 4\,CO_2 + 2\,H_2O$

fait explosion { par la décharge aux pressions de 15, 20, 15.
par l'incandescence entre 40 et 50, soit 45 millim.

Sulfure de carbone.

Le mélange $CS_2 + 3\,O_2 = CO_2 + 2\,SO_2$

fait explosion { par la décharge aux pressions de 12, 12.
par l'incandescence entre 12 et 16, soit 14 millim.

Le phénomène de l'explosion est très compliqué; afin de trouver plus facilement quelques relations entre les différents facteurs, nous avons formé le tableau suivant :

	Pression minima pour la décharge électrique.	Pression pour l'incandescence.	Chaleur de formation.	Chaleur de combustion.	TEMPÉRATURE d'explosion.	TEMPÉRATURE moyenne.	Vitesse de l'onde explosive.	Vitesse de la combustion.	Vitesses pour l'incandescence.
Hydrogène	35	192	—	58000	530-606	568	2831 tr.	5780	58.2
Oxyde de carbone	58	145	26300	68000	650-730	690	1089 tr.	6700	9.1
Alcool méthylique. . . .	45	145	48800	182200	—	—	2831 calc.	8480	—
Alcool éthylique	40	125	53000	340500	—	—	2773 calc.	8305	—
Éther	35	125	56500	659600	210-240	225	2840 calc.	8942	—
Benzol.	25	105	- 17100	77600	—	—	2622 calc.	9700	—
Acétylène.	15	45	- 53200	310100	185-195	180	2482 tr.	10070	—
Sulfure de carbone . . .	12	14	- 28700	265100	190-210	200	1953 calc.	8200	—

Dans la première colonne se trouve indiquée en millimètres la pression minima à laquelle l'explosion a encore lieu sous l'influence de l'étincelle; ce chiffre est nécessairement approximatif, étant donné que le phénomène de l'explosion provoqué par l'étincelle est très capricieux.

La deuxième colonne renferme les pressions observées pour l'explosion provoquée par l'incandescence; la troisième, la chaleur de formation des substances employées; la quatrième, la chaleur de combustion.

Dans la cinquième colonne, nous avons inscrit les limites de température entre lesquelles les mélanges gazeux en vase clos à la pression atmosphérique font explosion. Il existe peu de données sur ce sujet; les chiffres pour le mélange tonnant et l'oxyde de carbone ont été empruntés à un article de Freyer et V. Meyer (*); quant aux autres, nous les avons déterminés de la manière suivante : On souffle de petits appareils en verre comme l'indique la figure 2. B est une boule en verre très mince d'environ 25 millimètres de diamètre; la partie BC a environ 40 centimètres de longueur; en D se trouve un caoutchouc et en E un tube en verre ferme l'appareil.

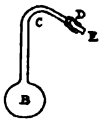


FIG. 2.

Pour les substances dont la tension de vapeur est assez forte, on remplit aisément l'appareil d'un mélange de vapeurs et d'oxygène dans les proportions convenables; après avoir fermé au moyen du tube E le caoutchouc D,

(*) *Zeitschr. phys. Chem.*, t. XI, S. 29.

on laisse le tout en repos pendant vingt-quatre heures, de manière à laisser le temps aux gaz de bien se mélanger. On plonge alors la boule dans un bain d'huile à 250°; si, au bout de quelques minutes, l'explosion a lieu, on recommence à une température plus basse, et ainsi de suite. Que le tube ait été brisé ou non par l'explosion, il faut toujours recommencer avec un mélange frais, parce qu'un séjour plus ou moins prolongé de la boule dans le bain à température élevée pourrait être cause d'une altération du mélange par suite d'une oxydation partielle du gaz. Après avoir fait un assez grand nombre de déterminations, nous avons trouvé que le mélange $(C_2H_5)_2O + 6O_2$ fait explosion avec une grande violence à 240°; à 210°, nous n'avons plus eu d'explosion.

Le mélange $2C_2H_2 + 5O_2$ fait explosion à 195°; à 185°, plus d'explosion.

Le mélange $CS_2 + 3O_2$ fait explosion à 210°; à 190°, plus d'explosion.

En prenant la moyenne de ces limites, on ne s'écartera pas trop de la température vraie d'explosion, qui semble d'ailleurs être plus ou moins variable.

La septième colonne contient la vitesse de l'onde explosive exprimée en mètres, par seconde; les lettres tr. se trouvent à côté de valeurs trouvées par Berthelot (*) dans ses expériences; les autres chiffres sont obtenus par le calcul au moyen de la formule de Clausius, qui donne pour la vitesse de translation des molécules $V = 29.354 \sqrt{\frac{T}{\rho}}$; T est la température théorique de la réaction, ρ la densité des produits de la combustion rapportée à l'air.

(*) Berthelot, *Sur la force des matières explosives*, t. I, p. 153.

Les températures théoriques de la réaction se trouvent dans la huitième colonne; elles sont obtenues en divisant la chaleur de combustion par la chaleur spécifique moléculaire des gaz employés, considérés comme étant à pression constante; cette manière de calculer, qui n'est pas correcte en apparence, donne des résultats plus satisfaisants qu'en prenant la chaleur spécifique à volume constant. En effet, chaque tranche gazeuse où a lieu l'explosion est comprimée par les tranches environnantes, de sorte qu'en prenant la chaleur spécifique à pression constante, on se rapproche mieux de la réalité.

Berthelot a trouvé que les chiffres fournis par la formule concordent assez bien avec les données de l'expérience pour les gaz hydrocarbonés; l'écart est seulement considérable pour l'oxyde de carbone; en effet, le calcul donne pour ce gaz 1941 et l'expérience 1089.

Dans la neuvième colonne se trouvent les vitesses de la propagation de la combustion dans un tube; lorsque la combustion est déterminée par incandescence, ces chiffres sont empruntés au travail de Michelson (*); les vitesses sont exprimées en centimètres par seconde.

Si l'on jette un coup d'œil sur le tableau ainsi formé, on voit aisément qu'il est difficile de formuler des relations très précises entre les différents facteurs; on peut pourtant faire quelques remarques générales :

1° L'explosion provoquée soit par l'étincelle, soit par l'incandescence, a lieu à des pressions plus basses pour les gaz dont la chaleur de formation est négative, que pour les autres gaz.

(*) *W. A.*, t. XXXVII, p. 20.

Il n'existe pourtant pas de relation entre la pression minima, la chaleur de formation et la chaleur de combustion, puisque le mélange de sulfure de carbone et d'oxygène dont la chaleur de combustion est moindre que celle de l'acétylène ou du benzol, fait pourtant toujours explosion avec une remarquable facilité, et la chaleur de formation négative du sulfure de carbone est entre celle du benzol et de l'acétylène.

2° Si l'on excepte l'hydrogène, il existe un certain parallélisme entre la pression minima où a encore lieu l'explosion sous l'influence de l'étincelle et la pression relative à l'incandescence; l'hydrogène s'écarte tout à fait de cette règle; il est à remarquer que la vitesse de l'onde explosive de l'hydrogène est très grande, 2831; celle de l'éther calculée est 2840; ce mélange, comme celui de l'hydrogène, fait encore explosion à 35 millimètres.

On peut encore remarquer que la vitesse de l'onde explosive du mélange d'oxyde de carbone et d'oxygène est sensiblement plus petite; que, en outre, la pression minima de ce mélange, 58 millimètres, est aussi plus grande que les autres.

3° Si l'on excepte l'hydrogène et les substances dont la chaleur de formation est négative, la pression minima à laquelle un mélange gazeux fait encore explosion sous l'influence de l'étincelle est d'autant plus petite que la chaleur de combustion est plus grande.

Lorsque l'explosion est déterminée par l'incandescence, il y a aussi une relation du même genre plus ou moins approchée entre les pressions et les chaleurs de combustion; mais, dans ce cas, il n'y a pas d'exception pour l'hydrogène.

La façon anormale dont se comporte l'hydrogène dans le cas où l'explosion est provoquée par l'étincelle résulte sans doute, comme nous l'avons dit, de la grande vitesse de l'onde explosive de ce gaz.

4° Il ne semble pas y avoir de relation entre la température d'explosion et la pression provoquée par l'étincelle électrique ou l'incandescence; en effet, l'hydrogène, qui fait encore explosion à 35 millimètres, fait explosion entre 530° et 606°; l'éther, qui fait explosion à 35 millimètres, fait explosion entre 210° et 240°; de même, lorsque l'explosion est provoquée par l'incandescence, la limite 192 pour le mélange tonnant est 145 pour l'oxyde de carbone, la température d'explosion du premier gaz est 568°, celle du second 690°.

5° Il ne semble pas y avoir de relation entre la vitesse de translation de la combustion et la pression limite à laquelle les gaz font explosion par l'incandescence; en effet, cette pression est 192 pour l'hydrogène et 143 pour l'oxyde de carbone, et pourtant la vitesse de translation, $58^{cm},2$ par seconde, est bien supérieure à 9.1 pour l'oxyde de carbone.

En résumé, si l'on veut discuter de très près les chiffres inscrits dans le tableau, on se convaincra de plus en plus que l'explosion est un phénomène très compliqué, pour lequel il est difficile d'établir des relations précises.

Il est pourtant incontestable que l'explosion a un caractère tout différent suivant qu'elle est provoquée par l'étincelle ou par l'incandescence; dans le premier cas, c'est la vitesse de translation des molécules qui semble jouer un grand rôle; dans le second, c'est la chaleur de formation, la chaleur de combustion et la température atteinte lors de cette combustion qui semblent exercer une influence prépondérante.

EXPÉRIENCES AUX PRESSIONS ÉLEVÉES.

Azote et hydrogène.

L'explosion, c'est-à-dire la combinaison brusque des éléments qui constituent un mélange gazeux, a lieu d'autant plus difficilement que la pression est plus basse; lorsque, au contraire, on opère à une pression élevée, on se trouve dans des conditions favorables à l'explosion; partant de cette idée, nous nous sommes demandé si la combinaison de l'hydrogène et de l'azote qui s'effectue sous l'influence de l'étincelle électrique ne pourrait pas avoir lieu dans toute la masse gazeuse en opérant à une pression élevée.

Nous avons employé à cet effet la machine à comprimer les gaz de Cailletet. Un mélange d'hydrogène et d'azote préparé par la décomposition de l'ammoniaque a été introduit dans le tube en verre de l'appareil; au-dessus du mercure du tube se trouvait un peu d'acide sulfurique concentré, destiné à absorber le gaz formé. Nous avons comprimé ce mélange jusqu'à 80 atmosphères et lancé plusieurs étincelles : nous n'avons pas constaté de combinaison importante du mélange.

Azote et acétylène.

Nous avons encore fait une expérience avec un mélange d'acétylène et d'azote. On sait que sous l'influence de l'étincelle, ce mélange forme de l'acide cyanhydrique.

Nous avons introduit le mélange dans un tube de Cailletet; au-dessus du mercure, nous avons mis au préalable une solution concentrée de potasse, pour absorber

l'acide cyanhydrique formé. Nous avons comprimé le mélange à 5 atmosphères, puis lancé une étincelle : il n'y a pas eu de contraction ; le mélange a ensuite été porté à 10 atmosphères, soumis à l'étincelle, et ainsi de suite ; à 30 atmosphères, une vive lueur a illuminé le tube, l'acétylène a été brusquement décomposé en hydrogène et en carbone qui a noirci tout le tube.

A une pression élevée, il n'y a donc pas formation d'acide cyanhydrique, mais décomposition de l'acétylène.

—

Sur la luminescence des gaz ; par Alex. de Hemptinne.

Il y a longtemps déjà, nous nous sommes occupé de l'action des effluves électriques sur des gaz à faible pression ; nous avons signalé alors les relations qui existent entre la luminescence des gaz et les transformations chimiques produites par l'effluve. Depuis cette époque, d'importantes découvertes ont été faites ; elles rendent ce sujet tout à fait d'actualité. Nous avons entrepris une étude plus approfondie de ces phénomènes, parce que nous avons la conviction qu'une série de recherches sur ce sujet jettera une vive lumière sur une partie encore bien obscure de la physico-chimie, nous voulons parler de l'électrochimie des gaz.

Nous avons recherché autrefois l'action sur la luminescence des gaz de vibrations électriques de longueurs d'ondes déterminées ; nous avons opéré alors sur les vapeurs de quelques substances organiques ; nous opérons maintenant sur d'autres gaz et dans d'autres conditions.

Nous avons obtenu des résultats très nets; ils prouvent que la nature de la décharge a une influence considérable sur la luminescence; cette influence dépend de causes multiples, l'action de la longueur d'onde ne semble pas être seule en jeu.

EXPÉRIENCES.

Nous avons opéré de la manière suivante :

Un tube T, représenté figure 1, a sa partie horizontale placée entre deux plaques P et P′. Cette partie horizontale est longue d'environ 15 centimètres et a un diamètre de 15 millimètres. Les plaques P et P′ sont composées de feuilles d'étain collées sur des plaques en verre; celles-ci ont la longueur du tube et 4 centimètres de largeur; elles sont reliées par les fils F et F′ au micromètre à étincelle E dont les boules en cuivre, de 1 centimètre de diamètre, sont recouvertes d'une mince calotte en platine. Les bornes de E sont reliées au fil induit I; celui-ci reçoit l'influence de l'inducteur I′, qui est le siège de courants oscillants produits par la décharge électrique qui s'effectue entre les boules S, S′, placées dans le champ magnétique BB′. Ces fils sont reliés à une batterie de bouteilles de Leyde C, C′; celles-ci sont chargées régulièrement par un transformateur.

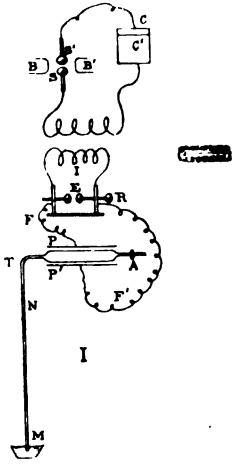


FIG. 1.

Après avoir fait le vide dans le tube T qui plonge en M dans du mercure, on y introduit le gaz sur lequel on veut expérimenter.

Pour une distance explosive déterminée E, on opère de la manière suivante : On lance le courant dans la batterie de manière à faire jaillir des étincelles E. On observe le tube dans l'obscurité pendant trente secondes environ; si, au bout de ce temps, il n'est pas devenu lumineux, on coupe le courant, on réduit la pression de 1 millimètre, on lance de nouveau le courant, et ainsi de suite jusqu'au moment où le tube reste régulièrement lumineux.

Parfois, au moment où l'étincelle jaillit en E, le tube devient lumineux et ne le reste pas : c'est parce qu'au moment où l'étincelle jaillit, le potentiel est plus élevé; mais cette luminescence ne dure pas, il faut diminuer encore un peu la pression du gaz; en tout cas, il est prudent de faire plusieurs déterminations.

Les chiffres que nous donnons dans le tableau suivant sont la moyenne de trois expériences; celles-ci ont été généralement très concordantes. Dans la première colonne se trouvent inscrits les poids moléculaires du gaz; dans la seconde, la pression à laquelle ils deviennent lumineux lorsqu'on emploie un condensateur formé de dix grandes bouteilles et une distance explosive en E de 15 millimètres; la troisième donne les chiffres lorsqu'on emploie deux bouteilles de Leyde et une distance explosive en E telle que l'un des gaz, l'acétylène par exemple, soit lumineux à la même pression qu'en employant dix bouteilles. Enfin, la quatrième colonne contient les chiffres lorsqu'on emploie dix bouteilles et une distance explosive égale à la précédente.

TABLEAU I.

		Dix bouteilles. $d=1^{mm},5$	Deux bouteilles. $d=6$	Dix bouteilles. $d=6$
Hydrogène	2	58	35	178
Ammoniaque	17	20	26	65
Acétylène.	26	16	16	53
Oxyde de carbone. . . .	28	30	11	75
Azote	28	28	17	93
Oxygène	32	31	25	102
Anhydride carbonique . .	44	29	20	71
Sulfure de carbone . . .	76	22	10	45

Il suffit de jeter un coup d'œil sur le tableau précédent pour se rendre compte que la pression à laquelle un gaz devient lumineux sous l'action des vibrations électriques varie considérablement selon les circonstances.

Sauf pour l'hydrogène, dont le poids moléculaire est très petit et qui devient toujours lumineux à une pression beaucoup plus élevée que les autres gaz, il est impossible de trouver une relation entre les poids moléculaires et les pressions.

La figure 2, où les courbes sont construites en rejoignant les points obtenus en portant sur des verticales correspondant à chaque gaz, des longueurs proportionnelles aux pressions où ils deviennent lumineux, montre encore mieux que le tableau combien ces pressions

varient suivant les circonstances. Les courbes (1) et (2), qui ont un point commun en A, sont surtout intéressantes; certains points maxima et minima de ces courbes ne sont

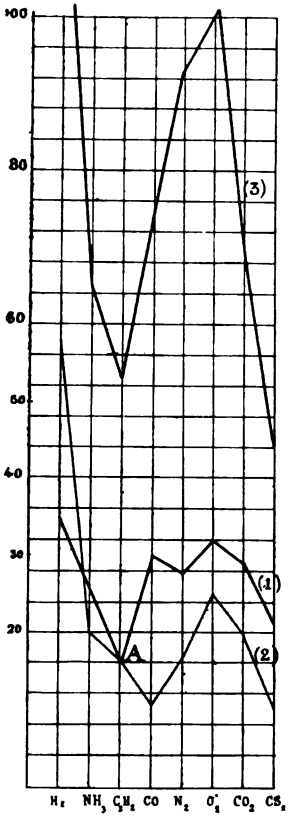


Fig. 2.

pas situés sur les mêmes verticales; en d'autres termes, l'ordre des pressions de luminescence est changé. Remarquons encore que les courbes (1) et (2) diffèrent plus

dans leur allure générale que les courbes (1) et (3); (1) et (2), obtenues au moyen de dix et de deux bouteilles, résultent de conditions plus différentes que (1) et (3), pour lesquelles on a employé dix bouteilles, mais d'autres distances explosives.

Quelques mois après avoir fait ces expériences, nous avons cru utile et intéressant de vérifier d'une autre manière les propriétés des gaz dont nous venons de parler.

A cet effet, nous avons recherché quelle distance explosive il faut avoir en E pour rendre le gaz lumineux en T, et cela successivement pour des pressions de 10, 20... jusqu'à 60 millimètres de mercure, toutes les autres conditions de l'expérience restant identiques. En prenant alors pour les valeurs des potentiels les chiffres donnés par Mascart, Thomson et Baille, on peut construire des courbes montrant la relation qui existe entre la pression du gaz et le potentiel auquel il faut élever les plaques pour rendre lumineux le tube compris entre celles-ci.

Il faut toujours soumettre les gaz aux effluves pendant trente ou quarante secondes : la surface des boules en cuivre s'altère alors rapidement; pour ce motif, nous avons recouvert les boules d'une mince calotte en platine; les potentiels ne sont évidemment pas tout à fait exacts, parce qu'ils varient un peu avec la nature du métal et que la courbure diffère légèrement de celle d'une sphère de 1 centimètre de diamètre.

Mais les erreurs résultant de ces causes sont certainement moindres que d'autres inévitables provenant de l'échauffement des boules et de l'altération des surfaces.

Notre but est d'ailleurs de comparer l'allure des

courbes obtenues pour les différents gaz, et l'exactitude obtenue est bien suffisante pour le réaliser.

Nous avons employé pour ces expériences les appareils représentés figure 1 et opéré d'une façon analogue, avec cette différence qu'au lieu de faire varier la pression des gaz, on faisait varier la distance explosive E; après avoir lancé le courant, si le tube ne devient pas lumineux au bout de trente secondes, on coupe le courant, on augmente la distance E de $0^{mm},1$, et ainsi de suite jusqu'au moment où le tube reste bien lumineux; il est prudent de répéter plusieurs fois ces expériences pour éviter les erreurs dont nous avons déjà parlé.

Dans la première série de recherches que nous avons faites, nous n'avons pas fait varier la distance explosive de l'étincelle primaire entre S et S'; les chiffres du tableau précédent montrent donc uniquement l'influence du nombre de bouteilles et de la distance explosive de l'étincelle secondaire E. Nous n'avons pas songé alors à noter cette distance SS'; ce n'est que quelques mois plus tard, en faisant les recherches actuelles, que nous avons remarqué l'influence de cette distance.

INFLUENCE DE L'ÉTINCELLE PRIMAIRE.

Dans la première colonne du tableau suivant se trouvent indiquées les pressions du gaz en millimètres de mercure; dans les autres colonnes sont inscrits les potentiels correspondant aux distances explosives E de l'étincelle secondaire; au-dessus des colonnes se trouve indiquée la nature du gaz sur lequel on a expérimenté et la distance explosive de l'étincelle primaire; dans ces expériences, nous avons toujours employé dix bouteilles de Leyde.

TABLEAU II.

PRESSIONS.	AMMONIAQUE		ACETYLÈNE	
	$d=3$	$d=6$	$d=3$	$d=6$
10	3.125	2.747	3.497	3.497
20	4.587	3.864	3.300	4.944
30	5.995	4.944	6.684	6.100
40	8.999	5.997	9.312	8.349
50	12.600	023	10.884	9.945
60	14.486	8.673	13.595	12.200

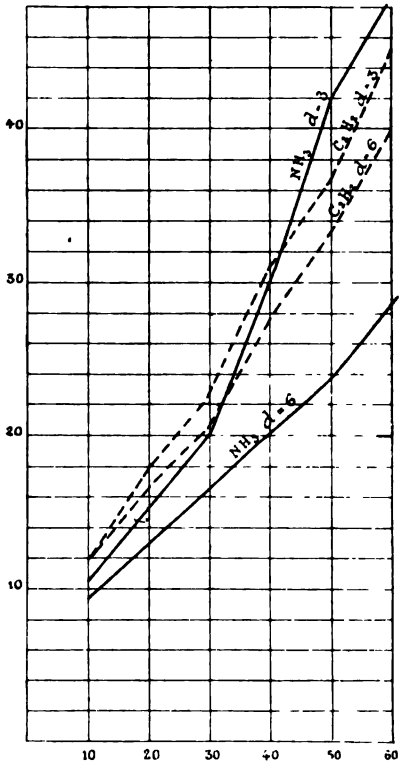


FIG. 3.

Les courbes de la figure 3, où les pressions sont portées en abscisses et les potentiels en ordonnées, nous montrent l'influence de la substance explosive de l'étincelle primaire; on voit que l'influence de la longueur de l'étincelle primaire est très sensible; cette influence varie avec la nature du gaz, et, en général, plus la longueur de l'étincelle primaire est grande, moins il est nécessaire de porter les plaques à un potentiel élevé pour obtenir la luminescence.

INFLUENCE DE LA NATURE DES GAZ.

Dans la première colonne sont inscrites les pressions et dans les autres les potentiels; au-dessus de chacune d'elles se trouve la formule chimique des gaz.

Ces expériences ont été faites avec une batterie de dix bouteilles de Leyde et une distance explosive pour l'étincelle primaire de $d = 6$ millimètres.

TABLEAU III.

PRESSIONS.	C_2H_2.	NH_3.	CO.	H_2.	CS_2.
10	3.497	2.747	2.452	2.170	2.352
20	4.944	3.864	3.411	3.123	4.587
30	6.100	4.944	4.557	3.860	6.342
40	8.349	5.997	5.473	4.324	8.022
50	9.945	9.023	6.169	4.824	10.884
60	12.200	8.673	6.684	5.118	14.286

Les courbes représentées figure 4 nous montrent que la nature du gaz exerce une influence considérable sur le phénomène de la luminescence. Nous discuterons plus loin ces résultats.

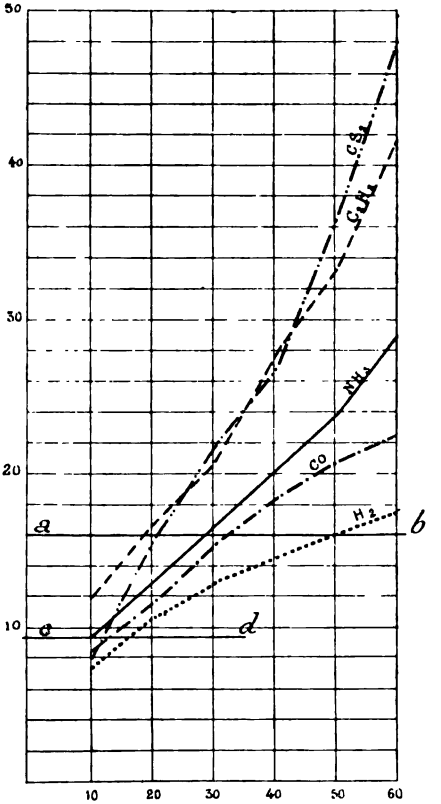


FIG. 4.

Expériences avec cinq bouteilles.

La distance explosive de l'étincelle primaire restant la même.

TABLEAU IV.

PRESSIONS.	C_2H_2.	NH_3.	CO.	CS_2.
10	4.227	2.150	3.864	2.352
20	5.298	4.500	4.587	5.298
30	6.100	5.649	5.298	8.600
40	6.800	7.692	5.997	12.000
50	10.259	9.630	8.349	—
60	13.195	10.834	9.312	—

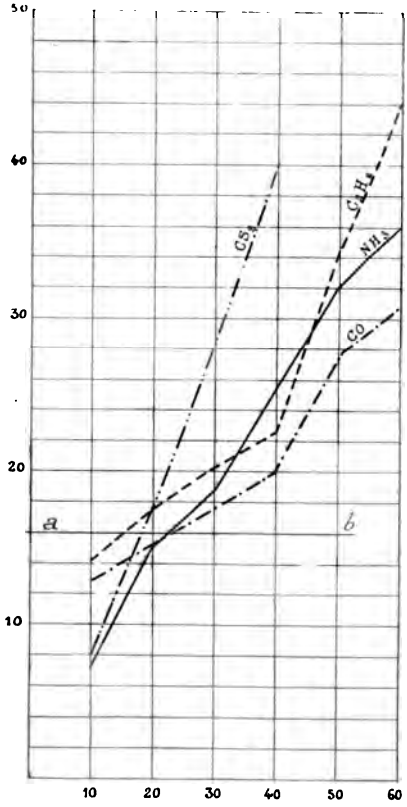


FIG. 5

Les courbes de la figure 5 ont été tracées comme celles de la figure précédente.

En général, les résultats ne sont pas aussi nets qu'en employant dix bouteilles, surtout aux basses pressions, où la luminescence n'a pas seulement lieu entre les plaques, mais dans tout le tube et jusqu'au mercure.

Expériences avec deux bouteilles.

La distance explosive de l'étincelle primaire étant de même que précédemment, les résultats ne sont pas aussi nets qu'en employant dix bouteilles, surtout aux basses pressions et aux pressions élevées.

TABLEAU V.

PRESSIONS.	C_2H_2.	NH_3.	CO.	H_2	CS_2.
10	1.422	804	1.422	—	804
20	2.550	1.422	2.352	1.422	6.684
30	7.692	3.125	4.949	2.352	8.994
40	9.630	8.340	8.022	3.864	12.195
50	12.000	10.592	9.945	7.022	—
60	—	13.900	11.500	7.692	—

Les courbes correspondant aux chiffres ci-dessus sont représentées par la figure 6.

Considérons les trois figures 4, 5 et 6, traçons les lignes horizontales *ab* correspondant au potentiel de 4,800 volts

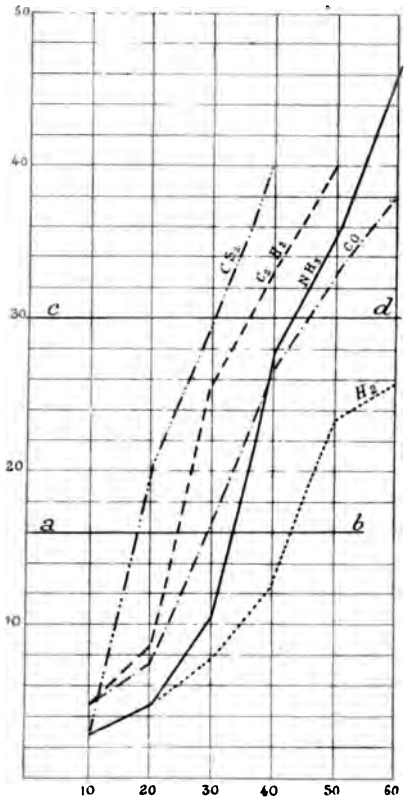


Fig. 6.

et prenons les pressions correspondant aux points d'intersection, nous pourrons ainsi former le tableau suivant

dont les colonnes correspondent aux pressions obtenues pour dix, cinq et deux bouteilles.

Hydrogène	50	—	43
Oxyde de carbone . .	33	25	29
Ammoniaque	28	25	34
Sulfure de carbone. .	21	17.5	18
Acétylène	19	15	24

Pour dix et deux bouteilles, l'ordre de luminescence de l'oxyde de carbone et de l'ammoniaque est interverti. En retranchant les chiffres inférieurs de ceux qui sont placés au-dessus, on obtient pour l'oxyde de carbone et l'ammoniaque $33 - 28 = + 5$ pour dix bouteilles, $25 - 25 = 0$ pour cinq bouteilles, et $29 - 34 = - 5$ pour deux bouteilles. Pour le sulfure de carbone et l'acétylène, on a de même $21 - 19 = + 2$; $17.5 - 15 = + 2.5$; $18 - 24 = - 6$.

On obtient donc pour cinq bouteilles des effets plus ou moins intermédiaires. Comme nous l'avons déjà montré en discutant les chiffres du tableau I, nous voyons que *l'ordre de luminescence est interverti suivant les conditions où l'on opère.*

Si l'on trace sur les figures 4 et 6 des lignes *cd* correspondant aux potentiels de 2,747 volts et 9,000 volts, on remarquera que l'ordre de luminescence est de nouveau changé; ainsi, *toutes les conditions restant les mêmes, la variation de la distance explosive* E *peut avoir pour conséquence l'interversion de l'ordre de luminescence.*

MÉLANGE DE DEUX GAZ.

Nous avons fait quelques expériences avec des mélanges d'hydrogène et d'acétylène; nous avons employé dix bou-

teilles pour ces expériences et une distance explosive de l'étincelle primaire de $d = 6$ millimètres.

Pressions.	$75H_2 + 25C_2H_2$.	$50H_2 + 50C_2H_2$.	$25H_2 + 75C_2H_2$.
10	2.340	2.996	4.227
20	3.497	4.000	4.587
30	4.227	4.587	5.298
40	4.800	4.796	6.684
50	5.298	5.647	8.349
60	5.997	7.023	10.000

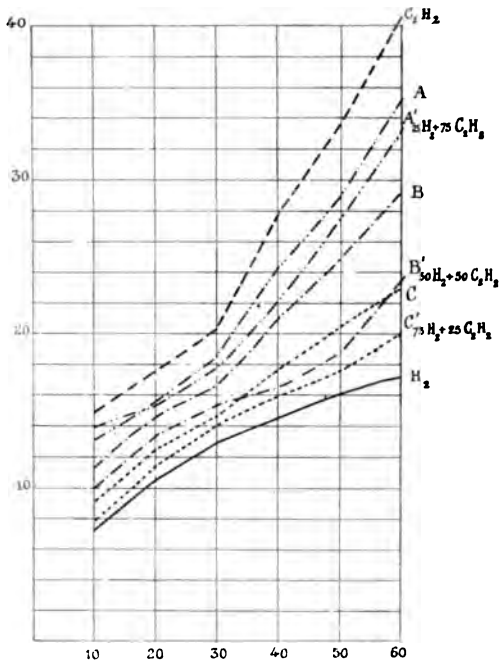


FIG. 7.

Les chiffres au moyen desquels sont tracées les courbes relatives à l'hydrogène et à l'acétylène pur sont empruntés

au tableau III sur la figure 7; nous avons encore tracé les lignes A, B, C dont les points sont déterminés par le calcul en supposant que les effets soient proportionnels aux quantités de gaz mélangées; comme on le voit, la ligne trouvée A′ correspondant à la ligne calculée A se trouve plus rapprochée de la ligne de l'hydrogène; cet effet est plus accentué encore pour la ligne trouvée B′ correspondant à B. On observe encore un effet semblable, mais moindre, pour C′ correspondant à C.

En général, l'effet est plus accentué aux pressions élevées qu'aux basses pressions; l'effet est le plus grand pour le mélange composé de parties égales d'hydrogène et d'acétylène.

De nombreux travaux semblent démontrer que la conductibilité électrique des gaz a lieu grâce à la présence de corpuscules électrisés; ces corpuscules ne sont pas semblables aux ions qui jouent un grand rôle dans la conductibilité électrolytique des liquides. Les corpuscules négatifs, qui sont les mieux connus, sont, d'après les travaux de J.-J. Thomson et d'autres, environ mille fois plus petits; ils semblent être des fragments ultimes de l'atome ou de la molécule, sont produits par les rayons cathodiques, les rayons de Röntgen, les substances radioactives et l'action des rayons ultra-violets; ils jouent certainement un rôle dans la luminescence des gaz, qui deviennent conducteurs lorsqu'ils sont lumineux; de plus, nous avons montré (*) que les rayons de Röntgen et les

(*) *Mém. de l'Académie*, 1897, p. 18. — *Zeitschr. für phys. Chem.*, Bd XXVI, S. 165.

substances radioactives (*) favorisent la luminescence; celle-ci est favorisée par l'action des corpuscules qui viennent choquer les molécules gazeuses.

Les effets observés dans les mélanges d'hydrogène et d'acétylène s'expliquent probablement de la manière suivante : Sous l'influence des vibrations électriques, les molécules d'hydrogène deviennent assez facilement lumineuses, des corpuscules se détachent de celles-ci, et, par leurs collisions avec les molécules d'acétylène, les prédisposent à la luminescence.

Townsen (**) a d'ailleurs montré que les corpuscules négatifs peuvent, par leur choc, désagréger d'autres molécules gazeuses. Lorsqu'on soumet un mélange gazeux aux effluves électriques, on peut se demander si les molécules qui composent le mélange sont également influencées par les vibrations électriques, et si, suivant les conditions où l'on opère, les molécules de l'un ou de l'autre des gaz ne se trouvent pas être luminescentes avant les autres.

On peut tenter de résoudre cette question en examinant l'aspect du spectre du mélange gazeux; mais nous n'avons pas entrepris cette étude, qui peut difficilement conduire à des résultats concluants. On sait, en effet, que l'aspect du spectre varie considérablement sous l'influence des conditions où l'on opère, et surtout par la présence

---

(*) *Comptes rendus*, t. CXXXIII, p. 934. — *Zeitschr. für phys. Chem.*, Bd XXXIX, S. 345.

(**) *Ann. de Wied.*, t. LXIX, p. 415.

de traces d'autres gaz. Lewis (*) a publié sur ce sujet une étude approfondie. Nous avons donc laissé pour le moment cette étude de côté et abordé un problème qui se rattache plus ou moins à celui de la luminescence; nous voulons parler de l'action chimique des effluves électriques sur un mélange gazeux.

Considérons un mélange de deux gaz, d'ammoniaque et de sulfure de carbone, par exemple. L'ammoniaque se décompose sous l'influence des vibrations électriques et les produits de la décomposition occupent un volume double; d'autre part, la décomposition du sulfure de carbone en ses éléments carbone et soufre a pour conséquence une diminution de volume. Supposons le tube T rempli d'un mélange composé de parties égales de soufre, de carbone et d'ammoniaque, et soumettons-le à des vibrations électriques.

Si l'ammoniaque se décompose seule ou plus vite que le sulfure de carbone, le niveau du mercure descendra; si c'est le contraire qui a lieu, le mercure montera. Nous avons fait un assez grand nombre de recherches tantôt avec deux bouteilles, puis avec dix, et enfin à différentes pressions : le niveau du mercure est toujours monté plus ou moins vite suivant les circonstances. La décomposition du sulfure de carbone semble donc s'effectuer plus vite que celle de l'ammoniaque. Pourtant, ces recherches ne sont pas concluantes, et c'est pourquoi nous n'en donnons

---

(*) *Ann. der Physik*, t. II, p. 447.

pas ici le détail; en effet, en absorbant au moyen d'une goutte d'acide sulfurique l'ammoniaque restant dans le tube, nous avons constaté que les volumes calculés en se basant sur la simple décomposition de l'ammoniaque et du sulfure de carbone ne correspondaient pas au volume trouvé : la contraction était toujours plus grande. Les phénomènes sont plus compliqués que nous ne l'avions pensé. Cette contraction peut provenir de diverses causes; on peut avoir les réactions suivantes : $CS_2 + NH_3 = CNSH + H_2S$; H_2S se combine, à son tour, avec l'ammoniaque restante $H_2S + 2NH_3 = HS(NH_4)$; ou bien H_2S est simplement décomposé en H_2 et S; de plus, il se forme du sulfocyanate d'ammoniaque $CNS(NH_4)$, car si, après avoir soumis le tube aux effluves pendant un certain temps, on y introduit quelques gouttes de chlorure ferrique, il prend une teinte rouge sang caractéristique de la réaction du sulfocyanate d'ammoniaque. En tout cas, les combinaisons qui ont lieu ont certainement pour conséquence une diminution du volume gazeux. Le rendement en sulfocyanate semble être fortement influencé par les conditions où l'on opère, mais ces résultats ne sont momentanément pas assez concluants pour en parler maintenant. Pour mieux pénétrer le mécanisme de ces réactions, nous avons fait quelques expériences avec des mélanges de sulfure de carbone et d'hydrogène, de sulfure de carbone et d'azote. Dans aucun cas, nous n'avons observé la réaction du sulfocyanate d'ammoniaque.

Dans la première colonne du tableau suivant se trouve le temps compté en minutes; dans la seconde, l'ascension du niveau du mercure comptée en millimètres et indiquant les progrès de la décomposition du sulfure de car-

bone mélangé d'hydrogène; dans la troisième, les mêmes chiffres pour un mélange où l'azote remplace l'hydrogène.

Temps.	$20H_2 + 18CS_2$.	$20N_2 + 18CS_2$.
0	38	38
4′	36.4	37.5
9′	35	36 5
13′	32.5	35.5
30′	25	33.5
40′	23	31.5
55′	19	30
70′	18	27
80′	18	25
90′	18	24
105′	18	23
130′	18	20
150′	18	20

On remarquera que la décomposition du sulfure de carbone s'effectue beaucoup plus rapidement lorsque ce gaz est mélangé d'hydrogène au lieu d'azote; cet effet, qui n'est pas très sensible au début, s'accentue rapidement au bout d'une dizaine de minutes.

Ces effets peuvent peut-être s'expliquer de la manière suivante : Sous l'influence des vibrations électriques, l'hydrogène, qui devient plus facilement lumineux que l'azote, émet, sans doute, plus de corpuscules électrisés qui, par leurs chocs, favorisent la décomposition du sulfure de carbone; cette manière de voir concorde avec l'explication que nous avons donnée des phénomènes de luminescence du mélange gazeux.

Remarquons encore que, dans le cas de l'hydrogène, le mercure est monté de 2 millimètres plus haut que le niveau correspondant à la décomposition complète du sulfure de carbone. C'est comme si une partie de l'hydrogène avait disparu. La chose est d'ailleurs fort possible, même probable; l'hydrogène en présence du carbone produit de la décomposition du sulfure de carbone a pu former de l'acétylène ; celui-ci se condense rapidement sous l'influence des effluves électriques. Ces effets sont, en tout cas, trop petits pour expliquer l'ascension rapide du mercure dans le cas du mélange de sulfure de carbone et d'hydrogène, et il faut probablement s'en tenir à l'explication que nous avons donnée.

—

Recherches sur la substitution métallique ; par le Dr A.-J.-J. Vandevelde, directeur du laboratoire de la ville de Gand, et C.-E. Wasteels, répétiteur à l'Université de Gand.

Dans la présente communication, qui sert de préambule à une série de recherches entreprises en vue de déterminer les causes qui influent sur la substitution métallique dans des milieux de composition et de concentration variables, nous désirons faire connaître les résultats de nos recherches sur la variation de la vitesse réactionnelle résultant de la composition du milieu, de la forme que présente le métal réagissant, de la position qu'il occupe dans la solution saline et de l'état de repos

ou de mouvement dans lequel se trouvent les récipients où s'accomplissent les substitutions.

Nous avons choisi comme premier thème à nos expériences, le zinc métallique et la solution de sulfate de cuivre. Outre les principes de méthode que nous avons à signaler, nous indiquons quelques particularités intéressantes concernant le cas spécial que nous avons étudié. Notre communication comprend deux parties : une partie chimique et une partie mathématique.

I. — Partie chimique (Dr A.-J.-J. Vandevelde).

La solution de sulfate de cuivre employée contient 50 grammes de $CuSO_4 + 5H_2O$ au litre (5 GV %). La pureté du sulfate de cuivre a été au préalable reconnue par voie analytique. Cette solution est allongée d'un cinquième de son volume, soit par de l'eau distillée, soit par de l'alcool éthylique pur à 94°, de manière à en ramener définitivement et uniformément le titre à 4 GV % de $CuSO_4 + 5H_2O$. Dans des récipients, on verse ensuite 25 centimètres cubes de la solution à 5 GV % de $CuSO_4 + 5H_2O$ ou de $\frac{63.6 \times 4}{249.76} = 1.02$ GV % de cuivre métallique. Les 25 centimètres cubes employés contiennent donc $0^{gr},2550$ de cuivre métallique, laquelle quantité est susceptible d'être théoriquement substituée par $\frac{65.4 \times 0.2550}{63.6} = 0^{gr},2622$ de zinc métallique.

Sur cette quantité de 25 centimètres cubes de solution aqueuse ou alcoolique de sulfate de cuivre, nous avons fait réagir des quantités égales de zinc métallique, tantôt sous forme de fils, tantôt sous forme de plaques. Ces

fragments, soigneusement dégraissés à l'éther et nettoyés, ont été prélevés aux dépens de fil et de tôle mince de zinc; le fil était de métal pur, la tôle contenait une très minime quantité d'arsenic. Les fragments découpés, nettoyés et pesés, sont manipulés à la pince pour ne pas souiller les surfaces et déposés ensuite dans les récipients au contact de la solution de sulfate de cuivre.

Au bout de temps variables, ils sont retirés, débarrassés du cuivre métallique adhérent par simple frottement au moyen d'un linge, desséchés et pesés à nouveau. La différence des poids avant et après réaction donne la quantité de zinc dissous. Les fragments, dont le poids oscille autour de $1^{gr},25$ dans des limites aussi restreintes que possible, offrent donc à l'action de la quantité constante de 25 centimètres cubes de solution cuivrique des masses constantes de métal. Théoriquement, il doit se dissoudre $\frac{0.2622 \times 100}{1.25} = 20.96$ % de zinc métallique pour que la réaction soit complète, pour que $0^{gr},2550$ de cuivre se soient précipités totalement. Nous verrons plus loin que la réaction ne se passe guère conformément à la théorie.

Passons en revue les résultats obtenus suivant la composition des solutions, suivant la forme, la position et l'état de repos ou de mouvement du matériel étudié.

Premier cas. — Deux fragments cylindriques de zinc mesurant chacun 3 centimètres de longueur, déposés à plat dans le fond de petits vases de Berlin de 50 centimètres cubes, réagissant sur 25 centimètres cubes de solution cuivrique aqueuse ou alcoolique.

DURÉE de la réaction en heures.	QUANTITÉS CENTÉSIMALES DE ZINC DISSOUS.	MOYENNES.
	a) **Solution aqueuse.**	
1	8.3- 8.4- 7.8- 7.8- 6.1- 7.5- 6.4- 7.2- 6.9- 6.9-7.6	7.4
2	13.5-13.2-13.1-11.4-12.4-12.9-11.7-13.0-12.8-11.9	12.6
3	15.9-17.1-14.9-15.0-16.1-15.4-15.3-16.0-15.8-15.3	15.7
4	18.9-18.7-17.6-18.1-18.1-17.7-18.6-18.3-17.9-18.5	18.2
5	17.8-19 3-17.8	18.3
10	20 4-21.3	20.9
48	21.4-31.1-27.1-24.9	26.1
144	42.1-36.1-40.0-38.7-41.3	38.7
504	41.2-39.9-44.1-42.7	42.1
	b) **Solution alcoolique.**	
1	4.4- 3.9- 4.1- 4.4- 4.2- 4.0- 4.0- 4.6- 4.1- 3.9	4.2
2	8.5- 8.1- 9.2- 7.9- 8.5- 8.9- 8.4- 8.0- 8.1- 8.5	8.4
3	12.3-13.1-11.6-12.2-12.5-12.2-13.0-12.9-11.9-12.4	12.4
4	15 4-15.4-14.1-15.3-14.9-14.8-15.4-15.3-14.7-15.5	15.1
5	17.0-17.4	17.2
10	23 9-22.9	24.4
48	41.9-42.2	42 1
144	55.5-56.0-57 9	56 5
504	75.2-74.1-72.9-74.5	74.2

Le tableau suivant permet la comparaison facile des résultats :

HEURES.	1	2	3	4	5	10	48	144	504
Solution aqueuse. . .	7.4	12.6	15.7	18.2	18.3	20.9	26.1	33.7	42.1
Solution alcoolique. .	4.2	8.4	12.4	15.1	17.2	24.4	42.1	56.5	74.2

Deuxième cas. — Deux fragments cylindriques de zinc, mesurant chacun 3 centimètres de longueur, maintenus au moyen de deux pièces de carton mince en forme de V à la partie supérieure des 25 centimètres cubes de solution cuivrique dans de petits vases de Berlin de 50 centimètres cubes. Ces cylindres sont posés horizontalement, de façon à n'avoir qu'un seul point de contact avec les pièces de carton, notamment sur leur section transversale :

DURÉE de la réaction en heures.	QUANTITÉS CENTÉSIMALES DE ZINC DISSOUS.	MOYENNES.
	a) **Solution aqueuse.**	
2	13.1-11.3-14.1-11.6	12.5
4	16.0-14.6-15.5-15.6	15.4
48	26.7-27.5-28.9-28.6	27.9

DURÉE de la réaction en heures.	QUANTITÉS CENTÉSIMALES DE ZINC DISSOUS.	MOYENNES.
	b) **Solution alcoolique.**	
2	12.2-12.1-11.3-11.7	11.8
4	16.2-16.7-16.0-16.0	16.2
48	34.9-36.6-36.2-34.9	35.7

Dans le tableau suivant sont réunis les résultats :

HEURES.	2	4	48
Solution aqueuse . . .	12.5	15.4	27.9
Solution alcoolique . .	11.8	16.2	35.7

Troisième cas. — Fragments carrés de tôle de zinc de 4 centimètres carrés placés verticalement, chacun dans un verre de Berlin de 50 centimètres cubes, au sein de 25 centimètres cubes de solution cuivrique.

DURÉE de la réaction en heures.	QUANTITÉS CENTÉSIMALES DE ZINC DISSOUS.	MOYENNES.
	a) **Solution aqueuse.**	
1	11 2-11.7	11.4
2	17.1-17.4	17.2
3	20.4-19.4-18.4-20.3	19.6
4	22.2-20.4-20.2-20.2	20.8
5	21.3-22.2	21 8
48	32.8-29.3-33.5	31.9
144	39.9-42.0-43.1	41.7
	b) **Solution alcoolique.**	
1	7.2- 7.6	7.4
2	13.2-13.2	13 2
3	15.2-15 4	15.3
4	17.8-17.8	17.8
5	19 7-19.7	19.7
48	37.7-37 6	37.6
144	49.9-53.9-56.6-58.7	54.8

Comparaison des résultats obtenus dans le troisième cas :

HEURES.	1	2	3	4	5	48	144
Solution aqueuse . .	11.5	17.3	19.6	20.8	21.7	31.9	41.9
Solution alcoolique .	7.4	13.2	15.3	17.8	19.7	37.6	51.8

Quatrième cas. — Fragments rectangulaires de tôle de zinc de 4 centimètres carrés (1 × 4) placés verticalement sur leur plus grande longueur, chacun sur le fond d'un vase de Berlin de 50 centimètres cubes, au sein de 25 centimètres cubes de solution cuivrique.

DURÉE de la réaction en heures.	QUANTITÉS CENTESIMALES DE ZINC DISSOUS.	MOYENNES.
	a) **Solution aqueuse.**	
1	12.1-12.4	12.3
2	17.2-17.3	17.3
3	20.4-20.6	20.5
4	21.9-22.8	22.4
48	33.8-34.7	34.3
144	38.6-39.7	39.1
	b) **Solution alcoolique.**	
1	7.7- 8.4	8.1
2	13.1-12.4	12.8
3	17.2-16 6	16.9
4	19.7-18.8	19.3
48	41.3-41.3	41.3
144	40.6-52.2-55.8	52.5

Comparaison des résultats obtenus dans ce quatrième cas :

HEURES.	1	2	3	4	48	144
Solution aqueuse . .	12.3	17.3	20.5	22.4	34.3	39.1
Solution alcoolique. .	8.1	12.8	16.9	19.3	41.3	52.5

Cinquième cas. — Fragments cylindriques de zinc de 6 centimètres, placés chacun verticalement dans une éprouvette à réactions de $1^{cm},8$ de diamètre et de 15 centimètres de hauteur, traités par 25 centimètres cubes de solution cuivrique.

DURÉE de la réaction en heures.	QUANTITÉS CENTÉSIMALES DE ZINC DISSOUS.	MOYENNES
	a) **Solution aqueuse.**	
1	8.9- 8.9- 8.7	8.8
2	16.6-16.5-16.4	16.5
3	19.6-19.5-19.5	19.5
4	20.6-21.1-21.1	20.9
48	30.1-30.6-31.5-31.6	30 9
144	39.2-37.8-38.3-39.6	38.7
312	40.2-39.6-40.4-39.9	40.0
504	44.8-47.2-48.5-47.1	46.9

DURÉE de la réaction en heures.	QUANTITÉS CENTÉSIMALES DE ZINC DISSOUS.	MOYENNES.
	b) **Solution alcoolique.**	
1	6.0- 5.9- 6.0	6.0
2	11.2-10.9-11.2	11.1
3	14.9-14.8-15.6	15.1
4	17.6-18.1-18.3	18.0
48	42.4-41.7-40.6-41.9	41.7
144	56.3-58.0-56.2-56 1	56.7
312	62.4-64.3-64.1-62.8	63.4
504	67.4-71.5-68.5-69.8	69.3

Comparaison des résultats :

HEURES.	1	2	3	4	48	144	312	504
Solution aqueuse. . . .	8.8	16.5	19.5	20.9	30.9	38.7	40.0	46.9
Solution alcoolique. . .	6.0	11.1	15.1	18.0	41.7	56.7	63.4	69.3

Sixième cas. — Fragments cylindriques de zinc de 6 centimètres, placés chacun dans une éprouvette à réac-

tions de $1^{cm},8$ de diamètre et de 15 centimètres de hauteur, traités par 25 centimètres cubes de solution cuivrique. Les éprouvettes sont placées par séries de quatre dans une turbine à eau et soumises ainsi à un mouvement de rotation non interrompu, dans le sens horizontal. Afin d'éviter une évaporation possible de l'eau et surtout de l'alcool à la suite du courant d'air produit au-dessus de l'ouverture des éprouvettes, on a fermé cette ouverture au moyen d'un bouchon fermant sans serrer.

DURÉE de la réaction en heures.	QUANTITÉS CENTÉSIMALES DE ZINC DISSOUS.	MOYENNES.
	a) **Solution aqueuse.**	
3	21.3-20.8	21.1
5	22.9-21.9	22.4
24	32.5-32.9	32.7
48	37.4-37.5-38.4-38.8	38.0
	b) **Solution alcoolique.**	
3	18.9-18.3	18.6
5	22.1-21.7	21.9
24	33.3-32.7	33.0
48	36.2-37.0-35.3-36.1	36.2

Comparaison des résultats :

HEURES.	3	5	24	48
Solution aqueuse	21.1	22.4	32.7	38.0
Solution alcoolique	18 6	21.9	33.0	36.2

Les conclusions que l'on peut tirer de cette série d'expériences préliminaires sont de trois espèces.

A. — *Conclusions immédiates.*

1° Il se dissout plus de zinc que ne le comporte la quantité présente de cuivre en combinaison dans le sulfate de cuivre.

2° L'alcool ralentit la vitesse de réaction au début et augmente la vitesse de dissolution du zinc au bout d'un certain temps, de sorte qu'il arrive un moment où il s'est dissous plus de zinc dans la solution alcoolique que dans la solution aqueuse. Quand on étudie les courbes qui représentent les quantités dissoutes de zinc, on constate que, pour chaque cas, ces courbes se coupent en un point variable, c'est-à-dire que, pour chaque cas examiné, il existe un moment où les quantités dissoutes de zinc sont identiques pour la solution aqueuse et la solution alcoo-

lique. Dans les conditions où les essais ont été effectués, ces moments où les courbes se coupent sont les suivants :

Premier cas, deux fragments cylindriques sur le fond du vase de Berlin : six heures quinze minutes.

Deuxième cas, deux fragments cylindriques maintenus dans les couches superficielles du liquide du vase de Berlin : trois heures.

Troisième cas, un fragment carré placé verticalement dans un vase de Berlin : seize heures trente minutes.

Quatrième cas, un fragment rectangulaire placé verticalement dans un vase de Berlin : dix heures.

Cinquième cas, un fragment cylindrique dans une éprouvette à réactions : treize heures.

Pour le *sixième cas,* un fragment cylindrique dans une éprouvette à réactions en mouvement, les résultats expérimentaux sont tellement rapprochés que l'on ne peut constater de différences. Le mouvement semble régulariser les réactions; nous reviendrons plus loin sur ce point.

3° Dans le cas des plaques, il se dissout plus de zinc que dans le cas de fragments cylindriques. En général, la forme que présentent les masses réagissantes exerce une influence considérable sur la réaction. Il est évident que, dans le cas des plaques, la surface d'attaque étant plus grande, la vitesse de réaction l'est également.

4° Dans tous les cas examinés, la dissolution du zinc se poursuit, alors même que le cuivre de la dissolution a

été complètement précipité. Dans les solutions alcooliques, cette dissolution est beaucoup plus accentuée que dans les solutions aqueuses. Il en résulte que dans l'étude de la précipitation du cuivre par le zinc, il faut envisager non seulement la substitution métallique par le zinc, mais encore la dissolution du zinc sous l'influence de la réaction acide (hydrolyse) que présente la solution du sel.

B. — *Considérations de méthode.*

1° Dans une étude de ce genre, dans laquelle on cherche à déterminer une vitesse réactionnelle et les variations de cette vitesse sous l'influence de certaines substances chimiques, par exemple la rapidité de dissolution d'un métal dans un acide, la substitution métallique, etc., il faut absolument tenir compte de la forme des masses agissantes et ne comparer les résultats que dans des conditions expérimentales identiques. Ces faits, d'ailleurs connus en principe, et sur lesquels il est inutile d'insister longuement au point de vue expérimental, les tableaux en exposant à ce sujet plus qu'une dissertation, ont été soumis à une étude mathématique intéressante dans la deuxième partie de ce travail.

2° La position du métal réagissant dans la masse liquide joue un rôle important. Dans les deux premiers cas étudiés, nous voyons, pour la solution aqueuse comme pour la solution alcoolique, que la dissolution du métal s'accomplit plus rapidement quand le métal se trouve à la partie supérieure de la solution cuivrique qu'à la partie inférieure. La solution de sulfate de zinc, plus dense que la solution cuivrique (dont la concentration diminue graduellement), se rend visiblement dans les

couches profondes du liquide; on peut constater en effet des stries sirupeuses quitter les fragments de zinc et se diriger lentement vers le bas. Cette solution zincique, qui ne diffuse donc dans tous les sens au travers de la masse liquide que fort lentement, forme dans le fond du récipient une couche qui peut retarder la réaction au cas où le zinc se trouve également sur le fond du récipient où la substitution se produit.

Dans le cas du fragment de zinc unique placé verticalement dans l'éprouvette à réactions, le phénomène se complique, car la réaction s'accomplit de manière différente suivant la portion du fragment que l'on considère.

3° L'état de mouvement ou de repos dans lequel se trouvent les masses réagissantes exerce une influence telle que le mouvement peut pour ainsi dire annuler l'action retardatrice de l'alcool et amener des résultats presque égaux dans des liquides de composition différente. Nous ne pouvons guère trouver pour le moment d'explication de ce curieux phénomène, et nous devons nous contenter de le signaler.

C. — *Considérations théoriques d'ordre chimique.*

La précipitation pure et simple du sulfate de cuivre par le zinc, dans les conditions de l'expérience, nécessite la dissolution de 20.96 °/₀ de zinc métallique (voir l'Introduction). Or il est aisé de constater que, dans tous les cas examinés, cette proportion est considérablement dépassée, surtout dans la solution alcoolique. Cette dissolution exagérée semble due nécessairement à l'acidité de la solution saline d'un sel à acide fort et base faible,

acide sulfurique d'une part, hydroxyde de cuivre ou de zinc d'autre part.

Mais la théorie des ions libres d'Arrhenius ne semble pas rendre un compte exact du phénomène; elle ne semble notamment pas expliquer facilement le dégagement important d'hydrogène durant et après la précipitation métallique. En effet, une solution de $H_2O + CuSO_4$ ou $ZnSO_4$, soit, après ionisation : $H_2O + Cu + Zn + SO_4$, ne peut dégager de l'hydrogène qu'aux dépens de l'eau. Le fait, tout en étant possible, trouve une explication bien plus simple en admettant la théorie d'Arrhenius modifiée par le Dr A. Reychler, notamment la théorie des ions mobiles.

Le Dr A. Reychler se base sur le fait que l'eau liquide contient des particules polymérisées $(H_2O)_n$, ainsi que le démontrent d'ailleurs toutes les propriétés physiques de ce liquide, point de fusion, point d'ébullition, chaleur spécifique, chaleur de vaporisation, constante capillaire, volume moléculaire, etc., les particules non polymérisées étant douées d'une activité chimique spéciale (conductibilité électrique par exemple). L'eau, l'hydroxyde d'un élément métallique faible, l'hydrogène, jouit, comme les hydroxydes de plomb, de zinc, de bismuth, d'arsenic, d'antimoine, d'étain, tantôt de la fonction basique, tantôt de la fonction acide.

En dissolvant un sel dans l'eau, l'équilibre entre les particules polymérisées et non polymérisées de l'eau se trouve rompu, et il se produit une nouvelle quantité de particules simples, moléculaires :

$$(H_2O)_n + CuSO_4 = (H_2O)_{n-2} + 2H_2O + CuSO_4.$$

Puis il se forme un système de molécules acides et de molécules basiques, les molécules salines étant d'autant moins prédominantes que la base sera plus faible (cas de $Cu(OH)_2$ et de $Zn(OH)_2$). On a ainsi :

$$2H_2O + CuSO_4 = Cu(OH)_2 + H_2SO_4.$$

Cette théorie des ions mobiles, qui interprète de manière uniforme la constitution des solutions électrolysables, explique aussi le dégagement d'hydrogène, puisqu'elle admet l'existence de l'acide et le remplacement possible de l'hydrogène de cet acide par du zinc. A mesure que le zinc se dissout, le nombre de particules polymérisées $(H_2O)_n$ diminue sans cesse pour former des systèmes :

$$2H_2O + CuSO_4 \quad \text{et} \quad 2H_2O + ZnSO_4,$$

qui deviennent :

$$Cu(OH)_2 + H_2SO_4 \quad \text{et} \quad Zn(OH)_2 + H_2SO_4.$$

Mais, tandis que l'hydroxyde de cuivre est une base moins faible que l'hydroxyde de zinc, qui, dans certains cas, peut jouer le rôle d'un acide (zincates de métaux alcalins), l'hydroxyde de cuivre restera dissous en présence de l'acide sulfurique, tandis qu'il ne pourra plus en être ainsi lorsque la solution renfermera du sulfate de zinc; on peut comprendre alors que de l'hydroxyde de zinc se précipite en même temps que le cuivre métallique, et également après que tout le cuivre se sera précipité.

Les faits d'ailleurs confirment absolument cette ma-

nière de voir; quand on examine chimiquement le précipité métallique, on constate qu'après lavage complet à l'eau, il se dissout partiellement dans l'acide chlorhydrique dilué sans dégagement d'hydrogène, qu'il se dissout partiellement aussi dans l'acide acétique en produisant des liquides dans lesquels il est facile de retrouver de fortes quantités de zinc.

L'ensemble des réactions est donc : 1° déplacement du cuivre du sulfate de cuivre par le zinc avec production de sulfate de zinc; 2° précipitation du cuivre métallique; 3° attaque du zinc par l'acide sulfurique provenant de l'hydrolyse du sulfate de cuivre et du sulfate de zinc avec dégagement d'hydrogène et précipitation d'hydroxyde de zinc qui tous deux se soustraient au système, rompent l'équilibre et permettent au zinc métallique de se dissoudre de plus en plus.

L'acide sulfurique résultant de l'hydrolyse est incapable d'agir comme les acides libres sur le saccharose; de nombreux essais d'inversion tant en solution aqueuse qu'en solution alcoolique, après plusieurs jours, et après action de la chaleur, ont conduit à un maintien parfait du degré initial de polarisation.

Enfin, nous avons voulu nous rendre compte de l'importance du dégagement d'hydrogène et vérifier si le dégagement gazeux est en rapport avec la quantité dissoute de zinc. A cet effet, deux fioles de 90 centimètres cubes sont placées dans un même récipient d'eau froide, afin de rendre la température constante pour les deux cas; chaque fiole communique au moyen d'un tube mince à récolter les gaz, avec des éprouvettes graduées de même grandeur et placées de façon identique afin de pouvoir comparer les lectures.

L'une des fioles renferme sept fragments cylindriques de zinc de 3 centimètres, pesant ensemble $4^{gr},3707$, et $87^{cc},5$ de solution cuivrique aqueuse; l'autre fiole renferme également sept fragments cylindriques de zinc de 3 centimètres, pesant ensemble $4^{gr},3729$, et $87^{cc},5$ de solution cuivrique alcoolique. Les quantités d'hydrogène dégagées sont renseignées dans le tableau suivant :

NOMBRE d'heures.	2	5	24	27	29	31	48	51	55	95
	cem.	cem.	cem.	cem.	cem.	cem.	cem.	cem.	cem.	cem.
Solution aqueuse . .	2,0	4,8	23,5	27,3	30,0	32,0	51,0	55,0	59,3	102,3
Solution alcoolique .	3,3	10,8	51,7	58,9	74,4	86,9	121,2	130,6	151,3	198,4

La solution alcoolique était décolorée et ne renfermait plus de cuivre après quarante-huit heures; au bout des nonante-cinq heures, 37.6 °/₀ du zinc métallique étaient dissous. La solution aqueuse était encore très faiblement colorée après nonante-cinq heures; elle ne donnait plus de précipitation distincte avec la soude caustique; toutefois, elle réagissait encore vivement avec le ferrocyanure de potassium; au bout des nonante-cinq heures, il s'était dissous 25.4 °/₀ de la quantité totale de zinc. Les proportions employées sont celles des essais décrits au cours de ce travail; d'après ces proportions, la quantité théorique de zinc dissous devait atteindre 20.96 °/₀. La solution alcoolique dissout plus de zinc que la solution aqueuse; elle dégage également beaucoup plus d'hydrogène.

Nous ne parvenons pas pour le moment à expliquer

théoriquement pourquoi la solution alcoolique se montre plus active; nous espérons cependant pouvoir trouver une explication satisfaisante au cours de nouvelles recherches.

II. — Partie mathématique (C.-E. Wasteels).

Les nombreuses expériences entreprises par M. Vandevelde m'ont fourni l'occasion d'étudier les lois de la vitesse réactionnelle d'un liquide agissant sur un solide. La diversité des résultats obtenus, suivant les conditions de l'expérience, montre qu'il serait tout à fait illusoire de ne tenir compte, dans cette question, que des masses actives et de la surface d'attaque; elle semble indiquer qu'il y a encore un assez grand nombre d'autres facteurs, exerçant une influence considérable sur la vitesse de la réaction, et dont il paraît bien difficile de tenir un compte exact dans les formules; nous ne devons donc pas espérer obtenir ici des résultats comparables à ceux qu'on a obtenus dans le cas où les substances réagissantes étaient toutes à l'état liquide et où l'accord entre la théorie et l'expérience était presque parfait. Néanmoins, comme on le verra dans la suite, dans un grand nombre de cas, l'accord peut être considéré comme satisfaisant; nous croyons donc utile d'exposer ici notre théorie.

Soit un corps solide S soumis à l'action d'un fluide homogène et proposons-nous de déterminer le poids x de S qui sera transformé au bout du temps t.

Si le corps S est de même homogène, la portion transformée à chaque instant, et que nous supposerons enlevée de S (par exemple, par dissolution), pourra être consi-

dérée comme provenant d'une couche de même épaisseur h en tous les points de la surface. Il résulte de là que si l'on connaît la surface libre au commencement de la réaction, on pourra exprimer, en fonction de h, le volume et le poids x de la partie transformée, ainsi que la surface u de S à l'instant t, ce qui nous permettra d'exprimer u en fonction de x; soit

$$u = f(x).$$

Or on sait que la vitesse réactionnelle est, à chaque instant, proportionnelle à la surface u et à la masse active du fluide, *en admettant ici*, en vue de simplifier la question, *que toutes les autres conditions restent les mêmes.*

Cela étant, considérons d'abord le cas d'un fluide contenant une quantité indéfinie de masse active.

A. — *Fluide contenant une quantité indéfinie de masse active.*

Dans ce cas, la vitesse de la réaction sera directement proportionnelle à la surface d'attaque u; nous aurons donc, en désignant par C une constante :

$$\frac{dx}{dt} = Cu = Cf(x) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

L'intégration de cette équation donne, en supposant que le temps t se compte à partir du début de la réaction ;

$$Ct = \int_0^x \frac{dx}{f(x)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Inutile de dire que ce cas ne peut pas être réalisé; mais on peut en approcher autant qu'on veut en prenant le corps S suffisamment petit par rapport à la masse active du fluide; les formules obtenues dans cette hypothèse pourront, dès lors, être appliquées dans un grand nombre de cas avec une approximation suffisamment grande pour les besoins de la pratique.

Appliquons nos formules à quelques surfaces simples.

1° *Plaques minces.* — Si nous négligeons l'action sur les bords, la surface u restera constante et nous aurons, pour la vitesse de la réaction :

$$\frac{dx}{dt} = Cu = a, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

a désignant une constante. On en déduit

$$x = at \, . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

Remarque. — Ces formules simples pourront encore être appliquées, sans erreur sensible, à un corps de forme quelconque, pourvu que la surface u, soumise à l'action du fluide, ne subisse que de faibles variations pendant la durée de l'expérience.

2° *Cylindres de révolution.* — Dans tout ce qui suit, nous désignerons par P le poids de S au début de la réaction et par v_0 la vitesse initiale, c'est-à-dire la valeur de la dérivée $\frac{dx}{dt}$ pour t ou $x = 0$.

Nous ne traiterons ici que le cas des cylindres minces, de sorte que nous pourrons négliger l'action du fluide sur

les deux bases et supposer les génératrices de longueur invariable.

Représentons respectivement par r_0 et u_0 le rayon et la surface latérale du cylindre à l'instant initial, et par r le rayon à l'instant t; nous pourrons écrire

$$u : u_0 = r : r_0;$$
$$P - x : P = r^2 : r_0^2;$$

d'où

$$u : u_0 = \sqrt{P - x} : \sqrt{P},$$

et

$$u = \frac{u_0}{\sqrt{P}} \sqrt{P - x}.$$

La relation (1) devient donc

$$\frac{dx}{dt} = \frac{Cu_0}{\sqrt{P}} \sqrt{P - x} = 2a \sqrt{P - x}, \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

en désignant par $2a$ le facteur constant $\frac{Cu_0}{\sqrt{P}}$.

L'intégration de l'équation (5) donne

$$\sqrt{P} - \sqrt{P - x} = at \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

Si l'on fait $x = 0$ dans la relation (5), on trouve, pour la vitesse initiale :

$$v_0 = 2a \sqrt{P}.$$

3° *Sphères.* — En conservant aux lettres des significa-

tions analogues à celles du cas précédent, nous obtenons

$$u : u_0 = r^2 : r_0^2;$$
$$P - x : P = r^3 : r_0^3;$$

d'où

$$u : u_0 = \sqrt[3]{(P - x)^2} : \sqrt[3]{P^2},$$

et

$$u = \frac{u_0}{\sqrt[3]{P^2}} \sqrt[3]{(P - x)^2}.$$

L'équation (1) devient ainsi

$$\frac{dx}{dt} = \frac{Cu_0}{\sqrt[3]{P^2}} \sqrt[3]{(P - x)^2} = 3a \sqrt[3]{(P - x)^2}, \quad . \quad . \quad (7)$$

$3a$ représentant la constante $\frac{Cu_0}{\sqrt[3]{P^2}}$.

L'équation (7), étant intégrée, donne

$$\sqrt[3]{P} - \sqrt[3]{P - x} = at. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

Pour v_0, on trouve, au moyen de la relation (7) :

$$v_0 = 3a \sqrt[3]{P^2}.$$

Remarque. — Les formules obtenues dans ces trois cas peuvent encore s'écrire :

1° *Plaques minces :*

$$\frac{dx}{dt} = 1a(P - x)^{\frac{0}{1}}; \qquad P^{\frac{1}{1}} - (P - x)^{\frac{1}{1}} = at.$$

2° *Cylindres minces :*

$$\frac{dx}{dt} = 2a(P - x)^{\frac{1}{2}}; \qquad P^{\frac{1}{2}} - (P - x)^{\frac{1}{2}} = at.$$

3° *Sphères :*

$$\frac{dx}{dt} = 3a(P - x)^{\frac{2}{3}}; \qquad P^{\frac{1}{3}} - (P - x)^{\frac{1}{3}} = at.$$

On peut aussi remplacer toutes les formules des trois cas par les suivantes :

$$\frac{dx}{dt} = na(P - x)^{\frac{n-1}{n}}; \qquad P^{\frac{1}{n}} - (P - x)^{\frac{1}{n}} = at,$$

dans lesquelles il suffit de faire $n = 1$, 2 ou 3 suivant qu'on se trouve dans le premier, le deuxième ou le troisième cas.

B. — *Cas d'un fluide contenant une quantité limitée de masse active.*

Désignons par K_0 le poids de S que la masse active initiale est capable de transformer, abstraction faite des actions chimiques provenant des produits de la réaction. Si ces substances n'influent pas sur les réactions ultérieures, la masse active à l'instant t est proportionnelle à $K_0 - x$ et pourra être représentée par $\lambda\ (K_0 - x)$. Supposons, plus généralement, que ces substances modifient la masse active : admettons que cette action est proportionnelle à x, de façon que la masse active se trouve accrue de mx, m étant une constante, *positive ou négative*. La masse active, présente à l'instant t, sera dès lors représentée par

$$\lambda(K_0 - x) + mx = \lambda K_0 - (\lambda - m)x = (\lambda - m)(K - x),$$

K désignant la constante $\frac{\lambda K_0}{\lambda - m}$.

Il résulte de là que la vitesse de la réaction à l'instant t

sera proportionnelle à u et à $K - x$; nous aurons donc, en représentant par C une constante :

$$\frac{dx}{dt} = Cu(K - x) = C(K - x)f(x); \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

d'où

$$Ct = \int_0^x \frac{dx}{(K - x)f(x)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

Appliquons encore ces formules aux trois cas considérés plus haut.

1° *Plaques minces.* — On obtient

$$\frac{dx}{dt} = Cu_0(K - x),$$

et

$$Ct = \int_0^x \frac{dx}{(K - x)u_0} = \frac{1}{u_0 \log e} \log \frac{K}{K - x},$$

ou

$$\log \frac{K}{K - x} = at, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (11)$$

en posant

$$Cu_0 \log e = a.$$

D'après cela, on peut écrire, pour la vitesse réactionnelle :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{a}{\log e}(K - x) \quad \text{ou} \quad \frac{dx}{dt} = 2{,}3026\, a(K - x). \quad (12)$$

Il en résulte que

$$v_0 = 2{,}3026\, aK.$$

Remarque I. — La relation (11) montre que si le

temps t croît en progression arithmétique, les valeurs correspondantes de $K - x$ sont en progression géométrique.

Remarque II. — Les formules (11) et (12) ont été établies dans l'hypothèse où la surface u reste constante; la remarque que nous avons faite à propos des formules (3) et (4) trouve donc également son application ici.

2° *Cylindres minces.* — L'équation (9) devient

$$\frac{dx}{dt} = \frac{Cu_0}{\sqrt{P}}\sqrt{P-x}\,(K-x) = 2a\sqrt{P-x}\,(K-x)\,. \quad (13)$$

En vue d'éviter les imaginaires dans l'intégration, on est amené à distinguer les trois cas suivants :

a) $K > P$; b) $K = P$; c) $K < P$.

On trouve sans peine

a) $K > P$

$$\frac{\sqrt{K-P}(\sqrt{P}-\sqrt{P-x})}{K-P+\sqrt{P(P-x)}} = \operatorname{tang}(a\sqrt{K-P}\,t); \quad (14)$$

$$v_0 = 2aK\sqrt{P};$$

b) $K = P$

$$\frac{1}{\sqrt{P-x}} - \frac{1}{\sqrt{P}} = at; \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (15)$$

$$v_0 = 2aP\sqrt{P};$$

c) $K < P$

$$\log\frac{\sqrt{P-x}+\sqrt{P-K}}{\sqrt{P-x}-\sqrt{P-K}} - \log\frac{\sqrt{P}+\sqrt{P-K}}{\sqrt{P}-\sqrt{P-K}}$$

$$= 2a\log e\sqrt{P-K}\,t,$$

ou plus simplement, en posant

$$2a \log e \sqrt{P - K} = b,$$

$$\log \frac{\sqrt{P - x} + \sqrt{P - K}}{\sqrt{P - x} - \sqrt{P - K}} - \log \frac{\sqrt{P} + \sqrt{P - K}}{\sqrt{P} - \sqrt{P - K}} = bt; \quad (16)$$

$$v_0 = \frac{b}{\log e \sqrt{P - K}} K \sqrt{P} = 2{,}3026\, bK \sqrt{\frac{P}{P - K}}.$$

Remarque I. — De l'équation (16), on peut conclure que si le temps croît en progression arithmétique, la quantité

$$\frac{\sqrt{P - x} + \sqrt{P - K}}{\sqrt{P - x} - \sqrt{P - K}}$$

varie en progression géométrique.

Remarque II. — La relation (14) peut être déduite de (16) en remplaçant, dans celle-ci, $\sqrt{P - K}$ par $\sqrt{-1}\sqrt{K - P}$, et, réciproquement, (16) se déduit de (14) en remplaçant, dans (14), $\sqrt{K - P}$ par $\sqrt{-1}\sqrt{P - K}$. Enfin, l'équation (15) se déduit très facilement de (14) en faisant tendre, dans celle-ci, $K - P$ vers 0; on peut aussi la déduire de (16) d'une manière analogue.

3° *Sphères.* — La relation (9) donne

$$\frac{dx}{dt} = \frac{Cu_0}{\sqrt[3]{P^2}} \sqrt[3]{(P - x)^2}(K - x) = 3a \sqrt[3]{(P - x)^2}(K - x). \quad (17)$$

Pour intégrer cette équation, nous distinguerons les deux cas suivants :

$$\text{a)}\quad K \gtrless P; \qquad\qquad \text{b)}\quad K = P.$$

a) $K \lessgtr P$. On trouve

$$\left.\begin{aligned} &\log \frac{K - x}{\left(\sqrt[3]{P - x} - \sqrt[3]{P - K}\right)^3} \\ &+ 1{,}5044 \text{ arc tang} \frac{\sqrt[3]{P - K} + 2\sqrt[3]{P - x}}{\sqrt{3}\sqrt[3]{P - K}} - G = bt; \end{aligned}\right\} \quad (18)$$

dans cette équation, nous désignons par G l'expression

$$\log \frac{K}{\left(\sqrt[3]{P} - \sqrt[3]{P - K}\right)^3} + 1{,}5044 \text{ arc tang} \frac{\sqrt[3]{P - K} + 2\sqrt[3]{P}}{\sqrt{3}\sqrt[3]{P - K}};$$

b remplace la quantité $6a \log \sqrt[3]{(P-K)^2}$.

On trouve ensuite

$$v_0 = \frac{b}{2 \log e \sqrt[3]{(P - K)^2}} \sqrt[3]{P^2}\, K = 1{,}1515\, bK \sqrt[3]{\left(\frac{P}{P - K}\right)^2}.$$

b) $K = P$. L'intégration de l'équation (17) conduit à la suivante :

$$\frac{1}{\sqrt[3]{(P - x)^2}} - \frac{1}{\sqrt[3]{P^2}} = bt, \qquad (b = 2a) \quad . \quad . \quad (19)$$

On trouve, pour la vitesse initiale :

$$v_0 = \frac{3}{2} bP \sqrt[3]{P^2}.$$

Les expériences de M. Vandevelde ont été faites avec des plaques et des cylindres minces dans des liquides dont la masse active devra très probablement, selon nous, être considérée comme limitée; nous allons faire voir comment on peut, dans chacun de ces cas, *déterminer une valeur approchée de* K.

Premier cas : Plaques minces. — Désignons par t_1, t_2, t_3, t_4, ... un nombre quelconque de valeurs de t en progression arithmétique, et par x_1, x_2, x_3, x_4, ... les valeurs correspondantes de x; nous savons que les quantités $K-x_1$, $K-x_2$, $K-x_3$, $K-x_4$, ... seront en progression géométrique; de là différents moyens pour déterminer la valeur de K; par exemple, en utilisant les trois valeurs x_1, x_2 et x_3, nous aurons

$$(K - x_2)^2 = (K - x_1)(K - x_3);$$

d'où

$$K = \frac{x_2^2 - x_1 x_3}{2x_2 - (x_1 + x_3)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (20)$$

Si l'on prend $t_1 = 0$, on aura de même $x_1 = 0$, et la formule devient

$$K = \frac{x_2^2}{2x_2 - x_3} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (21)$$

Nous pouvons de même utiliser quatre valeurs consécutives de x; nous pourrons écrire

$$(K - x_1)(K - x_4) = (K - x_2)(K - x_3);$$

d'où

$$K = \frac{x_2 x_3 - x_1 x_4}{x_2 + x_3 - (x_1 + x_4)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (22)$$

C'est cette dernière formule que nous appliquerons généralement dans la suite.

Deuxième cas : Cylindres minces. — Supposons d'abord $K < P$. Désignons, pour abréger, la fonction

$$\frac{\sqrt{P-x}+\sqrt{P-K}}{\sqrt{P-x}-\sqrt{P-K}}$$

de la relation (16) par $F(x)$. D'après ce qui a été dit plus haut, les quantités $F(x_1)$, $F(x_2)$, $F(x_3)$, $F(x_4)$, ... répondant à des valeurs de t croissant en progression arithmétique, varient elles-mêmes en progression géométrique. On peut déduire de là différents moyens de déterminer $P-K$, et par suite K; ainsi, on aura, entre autres :

$$\overline{F(x_2)}^2 = F(x_1).\,F(x_3).$$

On tire de là

$$P-K=\sqrt{P-x_2}\,\frac{\sqrt{P-x_2}\left(\sqrt{P-x_1}+\sqrt{P-x_3}\right)-2\sqrt{(P-x_1)-(P-x_3)}}{2\sqrt{P-x_2}-\left(\sqrt{P-x_1}+\sqrt{P-x_3}\right)},$$

ou plus simplement, en désignant $\sqrt{P-x_n}$ par p_n et $\sqrt{P}$ par p :

$$P-K=\frac{p_2\left[p_2(p_1+p_3)-2p_1p_3\right]}{2p_2-(p_1+p_3)} \quad . \quad . \quad (23)$$

Pour $x_1 = 0$, cette formule devient

$$P-K=\frac{p_2\left[p_2(p+p_3)-2pp_3\right]}{2p_2-(p+p_3)} \quad . \quad . \quad . \quad (24)$$

Si l'on considère les quatre valeurs x_1, x_2, x_3 et x_4, on aura de même

$$F(x_1).\,F(x_4) = F(x_2).\,F(x_3).$$

On en tire

$$P - K = \frac{\left\{\begin{array}{l} \sqrt{(P-x_1)(P-x_4)}\left(\sqrt{P-x_2}+\sqrt{P-x_3}\right) \\ -\sqrt{(P-x_2)(P-x_3)}\left(\sqrt{P-x_1}+\sqrt{P-x_4}\right) \end{array}\right.}{\sqrt{P-x_1}+\sqrt{P-x_4}-\left(\sqrt{P-x_2}+\sqrt{P-x_3}\right)},$$

ou

$$P - K = \frac{p_1p_4(p_2+p_3) - p_2p_3(p_1+p_4)}{p_1+p_4-(p_2+p_3)}. \quad . \quad (25)$$

Ces formules sont de même applicables au cas où $K \geqq P$, puisque, comme nous l'avons fait remarquer plus haut, les formules (14) et (15), qui se rapportent à ces deux cas, peuvent se déduire de (16); on peut aussi les établir directement pour $K \geqq P$: si $K = P$, on les vérifie très simplement au moyen de la relation (15); pour $K > P$, on vérifie la formule (25), par exemple, en observant que

$$\begin{aligned} &\operatorname{tang}(a\sqrt{K-P}\,t_1 + a\sqrt{K-P}\,t_4) \\ &= \operatorname{tang}(a\sqrt{K-P}\,t_2 + a\sqrt{K-P}\,t_3); \end{aligned}$$

on exprime les deux membres en fonction de

$$\operatorname{tang}(a\sqrt{K-P}\,t_1), \qquad \operatorname{tang}(a\sqrt{K-P}\,t_2), \text{ etc.},$$

et on remplace ces quantités par leurs valeurs données par l'équation (14).

Il résulte de là que les formules (23), (24) et (25) sont générales : suivant que le second membre sera positif, négatif ou nul, on aura donc $P > K$, $P < K$ ou $P = K$.

Nous allons maintenant appliquer nos formules à quelques-unes des expériences décrites plus haut.

Les valeurs de x dont nous nous sommes servi dans nos calculs sont les moyennes des résultats déterminés par M. Vandevelde avec une ou deux décimales; dans les tableaux qui précèdent, tous les résultats sont donnés avec une seule décimale, ce degré d'exactitude ayant été jugé suffisant pour la comparaison chimique des résultats.

Les formules relatives aux plaques minces étant les plus simples, nous commencerons par le troisième cas.

Fragments CARRÉS *de tôle de zinc placés* VERTICALEMENT *chacun dans un* VERRE DE BERLIN.

a) **Solution aqueuse.**

Cherchons à représenter analytiquement la vitesse réactionnelle pendant la première partie de l'expérience; nous étudierons le phénomène pendant les quatre premières heures et nous ferons, en conséquence, $t_1 = 1$, $t_2 = 2$, $t_3 = 3$ et $t_4 = 4$. Les moyennes correspondantes sont

$$x_1 = 11,41; \quad x_2 = 17,21; \quad x_3 = 19,63; \quad x_4 = 20,76.$$

La formule (22) fournit pour K la valeur

$$K = 21,62$$

En vue d'appliquer la relation (11), nous déterminons ensuite les différentes valeurs de $K - x$, et puis celles de $\log \frac{K}{K-x} = \log K - \log (K - x)$.

Les résultats sont réunis dans le tableau suivant :

t.	x.	$K - x$.	$\log \frac{K}{K-x}$.	$\frac{1}{t} \log \frac{K}{K-x}$.
1	11,41	10,21	0,32583	0,3258
2	17,21	4,41	0,69042	0,3452
3	19,63	1,99	1,03600	0,3453
4	20,76	0,86	1,40036	0,3501

Si nos formules répondaient exactement au phénomène et si, en même temps, les valeurs de x n'étaient entachées d'aucune erreur, les logarithmes qu'on vient de déterminer devraient être proportionnels aux valeurs correspondantes de t : la quantité $\frac{1}{t} \log \frac{K}{K-x}$ devrait donc être constante et égale à a. Les écarts que présentent les quatre valeurs obtenues sont assez faibles; nous prendrons pour valeur approchée de a la moyenne arithmétique de ces quatre nombres, soit

$$a = 0,3416.$$

Les formules (11) et (12) deviennent dès lors

$$\log \frac{21,62}{21,62 - x} = 0,3416\, t \quad \text{et} \quad \frac{dx}{dt} = 0,7866\,(21,62 - x).$$

La vitesse initiale

$$v_0 = 17.$$

Remarque.—Tout en conservant la même forme pour la loi du phénomène, nous pourrions très probablement diminuer les écarts que présentent les valeurs de $\frac{1}{t}\log\frac{K}{K-x}$ en recourant à la méthode des moindres carrés pour déterminer une valeur plus convenable de K; nous avons appliqué cette méthode dans un certain nombre de cas; mais, d'une part, les calculs auxquels on est ainsi conduit sont très laborieux, et, d'autre part, les résultats auxquels nous sommes parvenu ne sont guère plus satisfaisants que ceux que nous avons obtenus par les méthodes décrites précédemment. Nous croyons donc pouvoir nous dispenser de faire ici usage de la méthode en question.

Remarquons encore, à propos du calcul de K, que la formule (21) conduit à la valeur 21,65, qui diffère peu de celle que nous avons adoptée.

b) Solution alcoolique.

Ce cas se traite absolument comme le précédent.

On trouve

$$K = 21,12.$$

t.	x.	$K-x$.	$\log\frac{K}{K-x}$.	$\frac{1}{t}\log\frac{K}{K-x}$
1	7,385	13,735	0,18687	0,1869
2	13,21	7,91	0,42652	0,2133
3	15,31	5,81	0,56052	0,1868
4	17,775	3,345	0,80030	0,2001

Valeur moyenne de $\frac{1}{t}\log\frac{K}{K-x} = 0,1968 = a$.

Les équations (11) et (12) deviennent donc

$$\log \frac{21,12}{21,12 - x} = 0,1968\, t \quad \text{et} \quad \frac{dx}{dt} = 0,4532\,(21,12 - x).$$

La vitesse initiale

$$v_0 = 9,57.$$

Nous allons maintenant appliquer les mêmes formules (celles des plaques minces) à un certain nombre d'expériences faites avec des fragments cylindriques; nous verrons qu'on arrive encore, en général, à des résultats satisfaisants.

Fragments CYLINDRIQUES *de zinc placés dans de petits* VASES DE BERLIN (*premier cas*).

a) **Solution aqueuse.**

On obtient

$$K = 23,66.$$

t.	x.	$K - x$.	$\log \frac{K}{K-x}$.	$\frac{1}{t} \log \frac{K}{K-x}$.
1	7,36	16,30	0,16183	0,1618
2	12,59	11,07	0,32987	0,1649
3	15,68	7,98	0,47201	0,1573
4	18,24	5,42	0,64002	0,1600

Valeur moyenne de $\frac{1}{t} \log \frac{K}{K-x} = 0,1610 = a$.

Les formules (11) et (12) deviennent ainsi

$$\log \frac{23,66}{23,66 - x} = 0,161\, t \quad \text{et} \quad \frac{dx}{dt} = 0,3707\,(23,66 - x).$$

La vitesse initiale

$$v_0 = 8,8.$$

b) **Solution alcoolique.**

La méthode donne ici des résultats satisfaisants pour les cinq premières heures.

$$K = 26,38.$$

t.	x.	$K - x$.	$\log \frac{K}{K-x}$.	$\frac{1}{t} \log \frac{K}{K-x}$.
1	4,16	22,22	0,07453	0,0745
2	8,42	17,96	0,16697	0,0835
3	12,40	13,98	0,27577	0,0919
4	15,08	11,30	0,36820	0,0920
5	17,22	9,16	0,45938	0,0939

Valeur moyenne de $\frac{1}{t} \log \frac{K}{K-x} = 0,0872 = a$

Ainsi, on trouve

$$\log \frac{26,38}{26,38 - x} = 0,0872\, t \quad \text{et} \quad \frac{dx}{dt} = 0,201\,(26,38 - x).$$

$$v_0 = 5,\overline{3}.$$

Fragments CYLINDRIQUES *de zinc placés* VERTICALEMENT *chacun dans une* ÉPROUVETTE A RÉACTIONS (*cinquième cas*).

a) **Solution aqueuse.**

La formule (22) donne pour K la valeur 21,96. On trouve pour les quatre premières valeurs de $\frac{1}{t} \log \frac{K}{K-x}$:

0,2224; 0,3010; 0,3175; 0,3333.

Si l'on détermine K d'après la formule (21), on obtient 22,61. Prenons la moyenne des deux valeurs 21,96 et 22,61, soit

$$K = 22,28.$$

Nous obtenons ainsi les résultats suivants :

t.	x.	$K-x$.	$\log \frac{K}{K-x}$.	$\frac{1}{t} \log \frac{K}{K-x}$.
1	8,80	13,48	0,21823	0,2182
2	16,47	5,81	0,58374	0,2919
3	19,51	2,77	0,90514	0,3018
4	20,94	1,34	1,22081	0,3052

Les trois derniers résultats sont très satisfaisants, mais le premier s'en écarte notablement. Si nous prenons pour a la moyenne des trois derniers résultats, nous trouvons $a = 0,2996$, ce qui conduit aux relations

$$\log \frac{22,28}{22,28 - x} = 0,2996\, t; \qquad \frac{dx}{dt} = 0,690\,(22,28 - x).$$

$$v_4 = 15,4.$$

b) **Solution alcoolique.**

La formule (22) donne

$$K = 26,97.$$

t.	x.	$K - x$.	$\log \frac{K}{K-x}$.	$\frac{1}{t} \log \frac{K}{K-x}$.
1	5,97	21,00	0,10866	0,1087
2	11,10	15,87	0,23030	0,1152
3	15,10	11,87	0,35643	0,1188
4	18,00	8,97	0,47809	0,1195

Valeur moyenne de $\frac{1}{t} \log \frac{K}{K-x} = 0,1155 = a$.

Ainsi, on trouve

$$\log \frac{26,97}{26,97 - x} = 0,1155t; \qquad \frac{dx}{dt} = 0,266\,(26,97 - x);$$

$$v_0 = 7,17.$$

L'accord peut être considéré comme très satisfaisant.

Reprenons maintenant le *premier cas* et traitons-le au moyen des formules établies pour les *cylindres minces*.

a) **Solution aqueuse.**

Nous commençons par calculer les différentes valeurs de $\sqrt{100 - x}$; au moyen de ces valeurs, nous allons

déterminer une valeur approchée de K en appliquant la formule (25); nous trouvons ainsi

$$P - K = 100 - K = 75{,}861;$$

d'où

$$K = 24{,}139.$$

Comme $K < 100$, la formule (16) est applicable. On trouve successivement

$$\sqrt{100 - K} = 8{,}710;$$

$$-\log \frac{\sqrt{P} + \sqrt{P - K}}{\sqrt{P} - \sqrt{P - K}} = \log\left(\sqrt{P} - \sqrt{P - K}\right)$$

$$-\log\left(\sqrt{P} + \sqrt{P - K}\right) = \bar{2}{,}83851591.$$

On calcule ensuite le premier membre de (16) pour les différentes valeurs de x; enfin, on divise les résultats obtenus par les valeurs correspondantes de t.

Les principaux résultats sont réunis dans le tableau suivant :

t.	x.	$\sqrt{100-x}$	$\log \frac{\sqrt{100-x}+8{,}71}{\sqrt{100-x}-8{,}71} + \bar{2}{,}83852$	$\frac{1}{t}\left(\log \frac{\sqrt{100-x}+8{,}71}{\sqrt{100-x}-8{,}71} + \bar{2}{,}83852\right)$
1	7,355	9,625	0,14038	0,1404
2	12,591	9,349	0,28971	0,1449
3	15,683	9,182	0,41723	0,1391
4	18,243	9,042	0,56663	0,1417

La valeur moyenne des nombres de la dernière colonne $= 0,1415$; nous adopterons cette moyenne pour la valeur de b. Les relations (16) et (13) deviennent ainsi

$$\log \frac{\sqrt{100-x}+8,71}{\sqrt{100-x}-8,71} - 1,1615 = 0,1415\,t;$$

$$\frac{dx}{dt} = 0,0374\sqrt{100-x}\,(24,14-x).$$

La vitesse initiale

$$v_0 = 9,0.$$

b) Solution alcoolique.

En opérant comme ci-dessus, nous obtenons

$$P - K = 100 - K = 72,133; \qquad K = 27,867.$$

$$\sqrt{100-K} = 8,493; \qquad -\log \frac{\sqrt{P}+\sqrt{P-K}}{\sqrt{P}-\sqrt{P-K}} = \bar{2},91111.$$

t.	x.	$\sqrt{100-x}$	$\log \frac{\sqrt{100-x}+8,493}{\sqrt{100-x}-8,493} + \bar{2},91111$	$\frac{1}{t}\left(\log \frac{\sqrt{100-x}+8,493}{\sqrt{100-x}-8,493} + \bar{2},91111\right)$
1	4,16	9,790	0,06021	0,0602
2	8,42	9,570	0,13568	0,0678
3	12,40	9,359	0,22527	0,0751
4	15,08	9,215	0,30074	0,0752
5	17,22	9,098	0,37464	0,0749

La valeur moyenne des nombres de la dernière colonne $= 0,0706 = b$.

Par suite, les relations (16) et (13) deviennent

$$\log \frac{\sqrt{100 - x} + 8,493}{\sqrt{100 - x} - 8,493} - 1,0889 = 0,0706\, t;$$

$$\frac{dx}{dt} = 0,0191 \sqrt{100 - x}\,(27,87 - x).$$

La vitesse initiale

$$v_0 = 5,3.$$

Si nous comparons les résultats obtenus pour les fragments cylindriques par les deux méthodes, nous constatons que les divergences qui existent entre ces résultats ne sont guère plus considérables pour les seconds que pour les premiers. Ceci n'a d'ailleurs rien de surprenant; en effet, on a

$$\frac{u}{u_0} = \frac{\sqrt{P - x}}{\sqrt{P}};$$

or, dans les expériences en question, x reste inférieur à 19 pendant la durée considérée; il en résulte que le rapport $\frac{u}{u_0}$ reste lui-même supérieur à $\frac{\sqrt{100 - 19}}{\sqrt{100}}$ ou 0,9; de sorte que la diminution de la surface d'attaque n'atteint jamais 0,1 de sa valeur primitive.

Nous voyons donc que, si la durée de l'expérience ne dépasse pas certaines limites, il n'y a pas grand avantage à recourir à la seconde méthode, qui donne lieu à des calculs beaucoup plus compliqués que la première.

Afin de faciliter la comparaison des principaux résultats obtenus dans les différents cas que nous venons d'examiner, nous les avons réunis dans le tableau suivant :

Tableau synoptique des principaux résultats obtenus.

	K.	$\frac{dx}{dt}$.	v_0.
Solution aqueuse.			
Fragments carrés placés verticalement	21,62	$17 - 0,7866\,t$	17
Fragments cylindriques placés horizontalement (1re méthode) . .	23,66	$8,8 - 0,3707x$	8,8
Fragments cylindriques placés horizontalement (2e méthode). . .	24,14	$0,0374\sqrt{100-x}\,(24,14-x)$	9
Fragments cylindriques placés verticalement (1re méthode) . . .	22,28	$15,4 - 0,69x$	15,4
Solution alcoolique.			
Fragments carrés placés verticalement	21,12	$9,57 - 0,4532x$	9,57
Fragments cylindriques placés horizontalement (1re méthode) . .	26,38	$5,3 - 0,201x$	5,3
Fragments cylindriques placés horizontalement (2e méthode). . .	27,87	$0,0191\sqrt{100-x}\,(27,87-x)$	5,3
Fragments cylindriques placés verticalement (1re méthode). . . .	26,97	$7,17 - 0,266x$	7,17

A l'inspection de ce tableau, nous voyons que, pour tous les cas examinés, la vitesse initiale de la solution aqueuse est beaucoup plus considérable que celle de la solution alcoolique. Nous voyons également, dans le cas des fragments cylindriques, que la position verticale favorise notablement la dissolution du zinc au début de la réaction; ce fait a d'ailleurs été expliqué dans la première partie de ce travail.

Si nous examinons les expressions de la vitesse v déterminées d'après la première méthode, nous remarquons

que les coefficients de x, dans le cas de la solution aqueuse, sont tous beaucoup plus grands que les coefficients correspondants relatifs au second cas; il en résulte que, pour un même accroissement de la quantité de zinc dissoute, la vitesse réactionnelle diminue beaucoup plus dans le premier cas que dans le second. Ceci fait présumer qu'en solution alcoolique, on doive probablement parvenir, à un moment donné, à dissoudre plus de zinc qu'en solution aqueuse. Afin de vérifier ces prévisions, M. Vandevelde a prolongé la durée de ses expériences : plusieurs même ont été prolongées au delà de cinq cents heures; comme on l'a vu dans la première partie de ce travail, ces expériences ont pleinement confirmé nos prévisions, du moins dans les cas que nous venons de soumettre au calcul.

Les équations que nous avons établies plus haut sont évidemment insuffisantes pour représenter complètement le phénomène; on remarquera d'ailleurs que si nos formules répondaient exactement à l'expérience, la quantité K devrait représenter une limite supérieure du poids de zinc que le liquide en présence est capable de dissoudre; or, dans toutes les expériences, cette quantité a été notablement dépassée.

Il serait pareillement impossible d'adapter nos équations à la seconde partie des expériences (de la 10e à la 504e heure); cela tient avant tout aux causes multiples qui contribuent au phénomène et dont nous n'avons pas tenu compte jusqu'ici. Il en résulte que, en réalité, le facteur a, que nous avons traité dans nos formules comme un coefficient constant, est au contraire variable, et qu'on ne peut plus négliger sa variation du moment que celle de t ne reste pas suffisamment petite. On parvient à représenter approximativement la seconde partie

par l'analyse en remplaçant le facteur a par une fonction de x convenablement déterminée. Pour faciliter quelque peu les calculs, nous tâcherons de déterminer K expérimentalement : cette détermination exigeant encore des expériences complémentaires, nous avons préféré réserver la suite de nos formules pour en faire l'objet d'une nouvelle note.

Ainsi que nous l'avons annoncé au début, nous avons développé dans cette communication les premiers essais d'une série de recherches déjà commencées. Les développements que nous avons présentés ont été indiqués brièvement dans le pli cacheté que nous avons confié le 7 juillet 1902 à l'Académie.

Dans la suite de nos expériences, nous avons encore à rechercher les conditions expérimentales qui nous paraissent entachées des erreurs et des difficultés les plus faibles, et nous aurons l'honneur de tenir l'Académie au courant de nos futures investigations.

Gand, le 25 septembre 1902.

Sur la valeur nutritive des corps albuminoïdes et de leurs dérivés; par le Dr Plumier.

§ 1. — *Historique.*

Schmidt-Mühlheim (1) a le premier constaté que le sang d'un animal en pleine digestion ne contient pas de peptone, ou n'en contient que des traces fort minimes.

Hofmeister (2) observa plus tard que la peptone mise

(1) Schmidt-Mühlheim; *Arch. f. Anat. u. Physiol.*, 1879, S. 39.
(2) Hofmeister, *Zeitschrift f. physiol. Chemie*, 1881, Bd V, S. 127.

en contact avec la muqueuse d'un estomac de chien fraîchement tué, disparaît.

Salvioli (1) fit la même constatation pour l'intestin Mais ces deux auteurs ne purent déterminer ce que devenait cette peptone.

Des élèves de Kronecker : V. Ott (2), Popoff (3) et Brinck (4), ont démontré qu'au contact de la muqueuse de l'estomac ou de celle de l'intestin, les albumoses étaient transformées en sérum-albumine.

Cette dernière substance fut caractérisée par sa valeur nutritive pour le cœur de grenouille.

A la suite de ces recherches, il semblait donc admis que les substances albuminoïdes servant à la nutrition étaient d'abord transformées par les ferments digestifs en albumose et en faible partie en peptone; les premières étant ensuite retransformées en albumine par la muqueuse intestinale et absorbées comme telles.

Dans ces derniers temps ont paru différents travaux qui tendent à faire envisager la question sous un tout autre jour.

Fr. Kutscher et J. Seeman (5), ayant fait un anus artificiel situé vers le milieu de l'intestin grêle d'un chien, constatèrent dans le chyme qui s'écoulait par cette fistule, de la leucine, de la tyrosine et de la lysine, alors qu'ils ne trouvaient pas de traces d'albumose ni de peptone.

---

(1) Salvioli, *Arch. f. Anat. u. Physiol.*, 1880, Supl. 182.
(2) V. Ott, *Arch. f. Anat. u. Physiol.*, 1883, 1.
(3) Nadine Popoff, *Zeitschrift f. Biol.*, 1889, Bd V, 25, S. 427.
(4) Julia Brinck, *ibid.*, 454.
(5) Fr. Kutscher et J. Seeman, *Centralbl. f. Physiol.*, 1901, 15, 275.

Dans un travail plus récent (1), ces auteurs décelèrent la présence de produits cristallins provenant de la destruction des albuminoïdes et ne donnant plus de réaction du biuret dans les parois de l'intestin d'un chien nourri de viande.

Cohnheim (2), ayant mis à l'étuve à 40° des albumoses et des peptones au contact de la muqueuse intestinale d'un chien fraîchement tué, constata, non pas une régénération d'albumine, mais bien une destruction de la molécule d'albumose et de peptone avec formation de molécules plus petites. Cette scission des molécules d'albumine et de peptone se fait, pour Cohnheim, sous l'influence d'un ferment qu'il appelle *érepsine*, et qui serait sécrété par la muqueuse de l'intestin grêle.

Lœwi (3) a nourri un chien en remplaçant l'albumine de ses aliments par les produits obtenus par autodigestion du pancréas poussée jusqu'à complète disparition de la réaction du biuret. L'azote s'y trouvait donc sous forme d'acides amidés, d'ammoniaque, de bases hexoniques et puriniques.

Enfin, dans un travail publié alors que nos expériences étaient déjà commencées, Cohnheim (4) croit pouvoir conclure que chez les Octopodes les peptones ne sont pas résorbées comme telles, mais bien sous forme de produits cristallins provenant de la destruction des matières albuminoïdes. Il pense que ces produits doivent être de

---

(1) Kutscher et Seeman, *Zeitschrift f. physiol. Chem.*, Bd XXXV, H. 4-6.

(2) Cohnheim, *Zeitschrift f. physiol. Chemie*, XXXIII, H. 5-6.

(3) Loewi, *Centralbl. f. Physiol.*, 1901, Bd XV, S. 275.

(4) Cohnheim, *Zeitschrift f. physiol. Chemie*, 1902, Bd XXXV, H. 4-5.

la leucine, de la tyrosine, de la lysine, de l'arginine et de l'ammoniaque.

Dans le but de rechercher jusqu'à quel point on peut admettre la manière de voir de Cohnheim et de Lœwi, nous avons entrepris une série de recherches au moyen d'un procédé opératoire nouveau.

§ 2. — *Procédé opératoire.*

Nous avons pris pour nos expériences des chiens bassets *(Canis familiaris vertagus)* très vigoureux et encore jeunes.

Avant l'opération, ces chiens sont maintenus à jeun pendant deux jours.

Les chiens sont narcotisés par la morphine et l'éther pendant l'opération, et pendant toute la durée de celle-ci on observe les prescriptions de l'asepsie et de l'antisepsie.

L'abdomen est ouvert au niveau de la ligne blanche et sur une longueur d'environ 15 centimètres. On recherche ensuite le duodénum et l'iléum.

Le duodénum est sectionné en dessous de la tête du pancréas, l'iléum à environ 10 centimètres de son point d'abouchement dans le cæcum. Avant de pratiquer les sections de l'intestin, on a eu soin de lier les vaisseaux passant par où les sections devaient se faire, de façon à éviter toute hémorragie.

On réunit ensuite d'une façon minutieuse la partie antérieure du duodénum et la partie postérieure de l'iléum au moyen de sutures intestinales.

La partie postérieure du duodénum et la portion antérieure de l'iléum sont placées de telle sorte que leur orifice communique avec l'extérieur.

Le péritoine pariétal est ensuite suturé et le plan musculaire reformé de telle manière que les extrémités libres de l'intestin grêle passent entre les muscles grands droits de l'abdomen. Les fistules intestinales sont suturées aux muscles à une distance l'une de l'autre de 2 à 3 centimètres.

L'opération que nous venons de décrire consiste en somme à faire une énorme anse de Vella se composant de la presque totalité de l'intestin grêle. Le tube digestif d'un chien ainsi opéré comprend donc encore l'estomac et les voies antérieures, les deux tiers environ du duodénum, une dizaine de centimètres de l'iléum et le gros intestin.

Nous avons, au moyen de ce procédé, cherché à savoir quelles sont les substances nutritives qui, indépendamment de toute action des ferments de l'estomac et du pancréas, peuvent suffire à entretenir la vie. Nous avons également étudié l'action des parties absorbantes et des parties digérantes de l'intestin.

§ 3. — *Compte rendu des expériences.*

Expérience I. — Chien mâle pesant 12,000 grammes après avoir été maintenu un jour à jeun.

Il est opéré suivant le procédé décrit plus haut, le 7 mai 1902 de 11 heures du matin à 1 heure de l'après-midi. Deux heures après l'opération, la température rectale est de 35° C. On compte 60 pulsations cardiaques à la minute.

Le deuxième jour, le chien ne présente pas de symptômes fébriles. Il est maintenu à jeun.

Le troisième jour, il pèse 11,000 grammes (voir, figure 1, la courbe du poids de l'animal).

Le quatrième jour, la température et le pouls sont revenus à la normale sans l'avoir dépassée. Les deux fistules se présentent bien et sont fermées d'elles-mêmes, grâce au tonus des muscles qui les entourent. On fait à l'animal une injection sous-cutanée d'un demi-litre environ de liquide physiologique; ceci pour remplacer la boisson qu'on craignait de lui donner.

Le cinquième jour, l'animal ne pèse plus que 10,100 grammes, mais cependant il est vigoureux, il marche comme à l'ordinaire. Il est très docile et se prête bien aux expériences.

On fait passer par son anse intestinale 1 litre de lait privé de sa caséine. Ce lait est injecté sous faible pression par la fistule supérieure, qui est l'orifice d'entrée de la portion du duodénum qui fait partie de l'anse intestinale.

Lorsque l'intestin contient ce lait, on voit la fistule supérieure se contracter et se relâcher alternativement, à intervalles assez lents, mais réguliers; le lait pénètre dans l'intestin, puis reflue dans la canule par laquelle on l'injecte. Dix à quinze minutes après le début de l'injection, la fistule inférieure commence à montrer des contractions rythmiques, et vingt minutes environ après le début de l'expérience, le lait sort par la fistule inférieure en jets assez forts mais discontinus.

Le sixième jour, le même traitement est continué.

Le septième jour, le petit lait est remplacé par du lait de vache frais.

Les choses se passent de la même façon qu'avec le petit lait, mais le lait qui sort par la fistule inférieure est

caillé, ce qui montre la présence dans l'intestin d'un ferment qui précipite la caséine. Ce ferment a déjà été observé par Baginsky (1).

Le huitième et le neuvième jour, même traitement que le jour précédent.

Sur la courbe qui nous montre le poids de l'animal aux différents jours de l'expérience (fig. 1), on voit que ces injections de lait dans l'intestin grêle ne parviennent pas à empêcher l'animal de perdre de son poids.

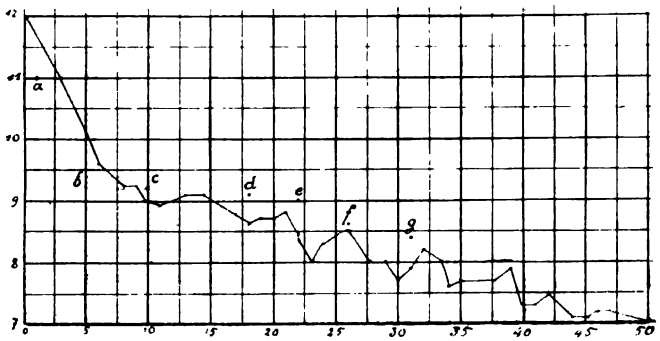


FIG. 1. — Courbe du poids du chien pendant l'expérience I Le chien a été pesé tous les matins à jeun. Sur la ligne des ordonnées, le poids est indiqué en kilogrammes. Sur la ligne des abscisses sont indiqués les jours de l'expérience. *a* opération; de *a* en *b*, jeûne; de *b* en *c*, lait dans l'anse intestinale; de *c* en *d*, viande par la bouche; de *d* en *e*, viande par la bouche, albumoses et peptones dans l'anse intestinale; de *e* en *f*, albumoses et peptones plus sucre de raisin; à partir de *g*, viande par la bouche.

En cinq jours de ce traitement, le chien a perdu 1,100 grammes; de plus, il sort par la fistule inférieure une certaine quantité d'une matière de consistance molle, de

(1) BAGINSKY, *Zeitschrift f. physiol. Chemie*, 1882, Bd VII, 209.

coûleur jaunâtre et présentant une mauvaise odeur. Cette matière sort de la fistule inférieure quelques instants avant le lait.

L'examen microscopique de la substance expulsée par l'intestin nous révèle qu'elle est composée en grande partie de cellules épithéliales déformées, et en moindre partie de globules de graisse provenant vraisemblablement du lait. On constate en outre un grand nombre de bactéries.

Ces signes nous faisant craindre un catarrhe de l'intestin grêle, nous cessons toute injection dans l'intestin.

Du dixième au dix-huitième jour, nous essayons de nourrir l'animal par la bouche. Dans ce but, nous lui donnons journellement $^1/_2$ kilogramme de viande de bœuf maigre et cuite. Cette nourriture lui est donnée en trois fois.

A la fin de cette série de jours, le chien a perdu 400 grammes. Pendant toute cette période, l'animal présente une diarrhée abondante. Ses selles sont très liquides, peu colorées et répandent une odeur on ne peut plus désagréable.

Cette diarrhée est surtout considérable lorsque l'animal peut boire à sa volonté. Elle est moindre, mais cependant encore très notable, si on ne laisse pas boire le chien, mais qu'on lui donne l'eau en injections sous-cutanées.

Les selles sont franchement alcalines et présentent une réaction du biuret très nette.

L'examen microscopique nous montre la présence de fibres musculaires dissociées et dont la striation est, suivant les endroits, plus ou moins visible.

Le contenu de l'estomac, obtenu grâce à un vomissement accidentel, est franchement acide, et l'essai par la tropéoline nous montre que cette acidité est due en partie tout au moins à l'acide chlorhydrique.

L'animal pesant 9 kilogrammes lorsqu'on a commencé à lui donner de la viande et recevant 500 grammes de viande par jour, c'est-à-dire une quantité largement suffisante à sa nutrition, cette expérience nous montre qu'un chien privé de la plus grande partie de son intestin grêle ne peut résorber suffisamment pour vivre.

Les dix-huitième, dix-neuvième, vingtième et vingt et unième jours, continuant à donner de la viande au chien par la bouche (500 grammes par jour), nous injectons en outre dans l'intestin le produit d'une digestion peptique de fibrine préparée comme suit : 2,210 grammes de fibrine de sang de bœuf sont placés dans 7 litres de solution d'acide chlorhydrique à 5 $^{m}/_{00}$, additionnée de fragments de muqueuse d'estomac de chien.

Le tout est chauffé à une température de 40°,6 pendant quarante-huit heures.

Après ce temps, toute la fibrine est dissoute. 200 gr. de la solution ainsi obtenue contiennent 15 grammes de substance sèche.

Cette solution rendue légèrement alcaline est injectée à raison de 200 grammes par jour à l'animal en expérience.

Après quatre jours d'un tel régime, le chien a perdu 250 grammes.

La diarrhée provoquée par la nourriture prise par la bouche est toujours intense.

Les vingt-deuxième, vingt-troisième, vingt-quatrième et vingt-cinquième jours, l'on cesse toute nourriture par la

bouche et on injecte dans l'intestin un mélange contenant 30 grammes de peptone de Witte, 30 grammes de beurre, 30 grammes de farine de maïs et 100 grammes d'eau. Ce mélange forme une sorte de pâte de consistance molle

Cette pâte pénètre facilement dans l'intestin, mais ce dernier ne parvient pas à en expulser le résidu. Il s'accumule donc dans l'intestin et sa consistance y devient plus grande, ce qui présente des dangers d'obstruction. Sous l'influence de ce traitement, l'animal paraît augmenter légèrement de poids, mais ce phénomène est dû à la rétention des masses injectées qui ne sont résorbées qu'en faible quantité, ainsi qu'on s'en assure en lavant l'intestin avec de la solution physiologique.

Les vingt-sixième, vingt-septième, vingt-huitième, vingt-neuvième et trentième jours, on injecte dans l'intestin 500 grammes de la digestion de fibrine additionnés les deux premiers jours de 50 grammes de sucre de raisin, les trois derniers jours de 20 grammes seulement.

Ce traitement paraît assez néfaste pour l'intestin. Le sucre de raisin semble irriter fortement la muqueuse; la péristaltique est beaucoup plus active. Ainsi les liquides injectés apparaissent à la fistule inférieure déjà dix minutes après le début de l'injection. Le catarrhe intestinal est plus intense; l'animal diminue plus rapidement de poids.

Du trente et unième au cinquantième jour, le chien est nourri exclusivement par la bouche au moyen de viande qu'on lui donne à sa volonté. L'eau lui est donnée par sa fistule intestinale.

L'animal devient de plus en plus maigre; il a constamment une diarrhée fétide.

Le cinquante et unième jour, on se décide à le sacrifier. Il ne pèse plus que 7 kilogrammes, ayant donc perdu 5 kilogrammes, soit les $^5/_{12}$ de son poids primitif.

L'autopsie nous montre que les sutures intestinales ont très bien pris. Le passage est absolument libre à travers la partie de l'intestin grêle qui restait en communication avec l'estomac et le gros intestin. On constate simplement un léger épaississement à la face interne de la muqueuse, indiquant l'endroit où les sutures ont été mises.

On constate une légère inflammation du gros intestin.

La partie de l'intestin grêle qui a été distraite du tube digestif est remplie de scyballes dures et jaunâtres. On constate une forte inflammation de tout cet intestin.

La longueur de cette partie de l'intestin est de $2^m,26$ (mesure prise l'intestin étant ouvert et séparé du mésentère).

La partie de l'intestin grêle adjacente à l'estomac est longue de 26 centimètres, dont 13 appartiennent au duodénum et 13 à l'iléum.

Le gros intestin mesure 32 centimètres.

Le foie et la rate sont fortement réduits de volume.

La vésicule biliaire contient encore un peu de bile pouvant s'écouler dans le duodénum (partie adjacente à l'estomac).

Expérience II. — Chien femelle pesant 7,300 grammes après avoir été maintenu un jour à jeun.

Il est opéré le 21 juin 1902 en une heure et demie de temps de la même façon que le chien précédent. Immédiatement après l'opération, la température rectale est de 33°,5 C.

Dès le lendemain de l'opération, le chien peut marcher et même courir; il ne paraît pas souffrir.

Les deux jours suivants, on lui fait des injections de liquide physiologique sous la peau. La température revient graduellement à la normale sans la dépasser. Il urine normalement et le troisième jour il a une selle molle.

Le quatrième jour, on lave l'intestin avec du liquide physiologique. Il sort par la fistule inférieure étant précédé d'une bouillie blanchâtre composée, comme on peut le voir au microscope, de cellules épithéliales et de leucocytes.

Le cinquième jour, le poids du chien n'est plus que de 6,600 grammes; il a donc perdu 700 grammes depuis le jour de l'opération (fig. 2).

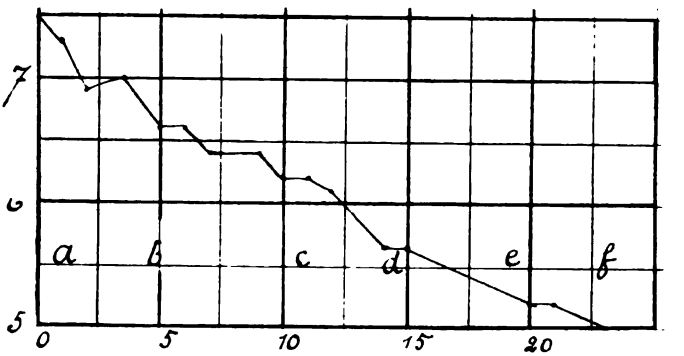


FIG. 2. — Courbe du poids du chien de l'expérience II. En *a*, opération; de *a* en *b*, jeûne; de *b* en *c*, peptone de Witte dans l'anse intestinale; de *c* en *d*, jeûne; de *d* en *e*, peptone de Witte dans l'anse intestinale; de *e* en *f*, viande par la bouche.

On commence à le nourrir en faisant passer dans son intestin une solution de peptone de Witte préparée spé-

cialement à notre intention (1). Cette peptone est moins digérée que celle qui est vendue généralement sous ce nom. Elle renferme encore des traces d'albuminoïdes coagulables par la chaleur. Si l'on précipite les albumoses par saturation de la solution au moyen de sulfate d'ammonium, en milieu successivement neutre, alcalin, acide, puis acidifié par H_2SO_4 (méthode de Pick), les substances restant en solution sont nécessairement des peptones. Le dosage de l'azote de ces substances par le procédé de Kjeldahl nous montre que la préparation que nous avons employée renferme environ 8 % de peptone.

Un gramme de la préparation, prise telle quelle, contient 0gr,0945 d'azote.

Ce jour, on fait passer par l'intestin grêle une solution contenant 25 grammes de peptone de Witte.

Du sixième au dixième jour, on continue les injections de peptone dans l'intestin, mais en portant la dose à 50 grammes par jour.

La solution est donnée en trois ou quatre fois, en laissant s'écouler un temps assez long entre chaque injection, de façon à permettre une absorption aussi complète que possible.

A la fin de cette série de jours, le chien ne pèse plus que 6,200 grammes. Il a donc perdu pendant les six jours durant lesquels il a été nourri au moyen de

---

(1) Nous devons remercier ici la maison Witte, qui a bien voulu préparer pour nous un produit spécial. Nous désirions obtenir ce produit parce que la préparation vendue dans le commerce était trop alcaline et que nous craignions, pour cette raison, d'irriter l'intestin en l'injectant dans la fistule. La préparation faite à notre intention a été mise gracieusement à notre disposition par la maison Witte.

peptone de Witte, 400 grammes. Donc, en moyenne, 400 : 6 = 66gr,6 par jour.

Les trois jours suivants, on laisse jeûner l'animal en lui donnant seulement de l'eau par la fistule.

Dans ces trois jours, il perd 550 grammes. Donc, en moyenne, 550 : 3 = 183 grammes par jour.

Du quatorzième au dix-neuvième jour, on redonne des peptones dans l'intestin (50 grammes par jour en plusieurs fois). Malheureusement, pendant cette période, le chien souffre d'une mastite qui passe à suppuration. On est obligé d'ouvrir l'abcès formé et il s'en écoule une quantité de pus du volume d'un œuf de poule.

Pendant cette période de cinq jours, le poids du chien est diminué de 350 grammes, en moyenne donc 70 grammes par jour, soit notablement moins que pendant la période de jeûne qui a précédé. Cependant nous devons remarquer qu'à mesure que l'expérience se prolonge, le poids du chien diminuant, la perte journalière que l'on constaterait si l'animal était soumis au jeûne absolu devient de plus en plus faible.

Du dix-neuvième au vingt-troisième jour de l'expérience, le chien reçoit par la bouche 250 grammes de viande de bœuf maigre et cuite. On lui donne de l'eau par sa fistule.

Cet animal, comme le précédent, présente, lorsqu'il mange de la viande, une diarrhée abondante, et ses selles, qui sont alcalines, présentent une réaction du biuret très nette. Après ces quatre jours, le chien ne pèse plus que 5,000 grammes, ayant perdu 300 grammes alors qu'il mangeait de la viande. Donc cet animal, pas plus que le précédent, ne parvient à résorber par son tube digestif raccourci une quantité de nourriture suffisante pour conserver son poids.

Nous considérons les expériences sur cet animal comme terminées, mais il est encore conservé en vie pendant une semaine pour les besoins d'une démonstration de cours. Il reçoit par la bouche une nourriture mixte composée d'un peu de viande, de pain et de pommes de terre. Il mange avec une grande voracité, mais il a toujours une diarrhée abondante et son poids diminue toujours.

Trente jours après l'opération, il est sacrifié.

L'animal est très amaigri et très anémié.

Le foie et la rate sont fortement diminués de volume.

Les intestins présentent quelques adhérences au niveau des fistules et de la partie suturée du duodénum et de l'iléum.

La partie de l'intestin grêle séparée du reste du tube digestif est remplie des mêmes masses que celle du chien précédent.

On constate une inflammation localisée à certains endroits de la muqueuse de cet intestin. Longueur de l'anse intestinale : $2^m,50$.

Duodénum : 32 centimètres. Iléum : 10 centimètres.

Gros intestin : 28 centimètres.

Le gros intestin n'est pas enflammé, de même que les parties du duodénum et de l'iléum conservées dans le tube digestif.

L'estomac a son apparence normale.

Des expériences faites sur ces deux chiens, nous pouvons tirer quelques conclusions.

Et tout d'abord, nous voyons que les animaux n'ont pu conserver leur poids, de quelque façon qu'ils fussent traités. Cela dépend de différentes causes :

1° Comme on devait s'y attendre, ils ne peuvent se

nourrir par la bouche, car leur intestin grêle, réduit d'une très faible longueur, ne leur permet pas de résorber suffisamment de substances nutritives;

2° La nutrition n'est pas non plus possible par l'anse intestinale, mais ceci tient à des circonstances accessoires. En effet, les animaux opérés comme les nôtres présentent une exagération de la péristaltique intestinale, au moins dans la partie de l'intestin grêle séparée du reste du tube digestif. Il en résulte donc que si l'on veut que la nourriture introduite par la fistule supérieure soit résorbée, il faut n'en introduire qu'une très faible quantité à la fois. Comme on ne peut soigner le chien pendant la nuit, on ne peut, pendant la journée, introduire suffisamment de nourriture pour permettre au chien de maintenir son poids.

De plus, nous avons constaté que les chiens ainsi opérés présentaient un catarrhe assez violent de la partie de l'intestin grêle comprise entre les deux fistules. Cette inflammation provoque une forte desquamation de la muqueuse intestinale. Les produits qui en résultent s'accumulent dans l'intestin et tendent à l'obstruer.

Cette inflammation se produit même lorsque, comme nous l'avons fait pour le deuxième chien, on prend pour administrer la nourriture les précautions aseptiques les plus sévères.

Nous avons voulu rechercher si cette inflammation était due à un microbe spécial. Les recherches bactériologiques faites à ce sujet ne nous ont montré dans le chyme intestinal que le coli-bacille (1).

---

(1) Je dois remercier ici M. le professeur Guillebau qui m'a aidé de ses conseils pour cette partie de mes recherches et a mis gracieusement son institut à ma disposition.

Malgré les désavantages signalés, cette méthode nous a pourtant permis d'obtenir un résultat positif assez important. En effet, nous avons vu que le chien de l'expérience n° II, recevant dans son anse intestinale 50 grammes de peptone de Witte par jour pendant six jours, perdait en moyenne 66 grammes par journée, tandis qu'immédiatement après, ne recevant plus que de l'eau, il perdait en moyenne 183 grammes par jour, soit environ trois fois autant.

Il nous est donc permis d'affirmer que les albumoses et les peptones arrivant comme telles dans l'intestin peuvent être résorbées sans subir l'influence du suc pancréatique, et être très utiles à la nutrition.

Nous aurions voulu administrer dans l'anse intestinale le produit de l'autodigestion du pancréas poussée jusqu'à complète disparition de la réaction du biuret, afin de voir si les substances ainsi obtenues peuvent suffire à elles seules à la nutrition. Mais n'ayant pu arriver à maintenir nos animaux à un poids constant, nous avons préféré faire ces expériences sur un chien non opéré et nous avons réalisé l'expérience suivante :

Expérience III. — Depuis longtemps, nous savons, par les expériences de Plosz, Gyergyai, Adamkiewicz, Maly, Ellinger (1), etc., que l'on peut nourrir des chiens, des pigeons, etc., avec une alimentation exempte d'albumine, à condition de la remplacer par des albumoses ou des peptones.

---

(1) Voir, pour la bibliographie, Ellinger, *Ernährungsversuche mit Drüsenpeptone* (Zeitschr. f. Biologie, 1896, Bd XV, SS. 190-219).

Nous avons d'abord voulu rechercher si l'on pouvait nourrir un chien en lui donnant exclusivement des albumoses et des peptones, ce qui, croyons-nous, n'a pas encore été fait jusqu'à présent.

Dans ce but, nous avons donné à un chien femelle de 5 kilogrammes, 50 grammes de peptone de Witte dissoute dans 250 grammes d'eau. Cette nourriture est donnée journellement pendant quatre jours (fig. 3).

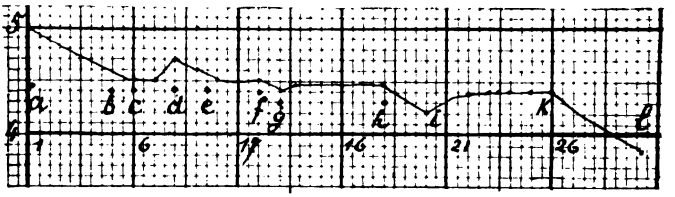


Fig. 3. — Poids de l'animal ayant servi à l'expérience III. De *a* en *b*, 50 grammes de peptone de Witte; de *b* en *c*, eau; de *c* en *d*, viande; de *d* en *e*, eau; de *e* en *f*, peptone de Witte; de *f* en *g*, eau; de *g* en *h*, peptone de Witte; de *h* en *i*, produits de l'autodigestion pancréatique; de *i* en *k*, peptone de Witte; de *k* en *l*, eau.

Cette solution lui est donnée en deux fois, et à cause de son goût légèrement amer, elle est introduite dans l'estomac au moyen d'un cathéter. L'animal peut boire de l'eau à volonté.

Comme on peut le voir sur la figure 3, après ces quatre jours, l'animal ne pèse plus que 4,600 grammes, ayant donc perdu en moyenne 100 grammes par jour.

Le cinquième jour, le chien ne reçoit que de l'eau et perd 100 grammes.

Les sixième et septième jours, il reçoit 250 grammes de viande maigre de bœuf par jour, et son poids augmente de 200 grammes.

Le huitième jour, le chien ne reçoit que de l'eau et perd 100 grammes.

Le neuvième jour, il reçoit 60 grammes de peptone et perd encore 100 grammes.

Les dixième et onzième jours, il reçoit 80 grammes de peptone et maintient son poids.

Le douzième jour, il ne reçoit que de l'eau et perd 100 grammes.

Les treizième et quatorzième jours, il reçoit 80 grammes de peptone et son poids augmente de 50 grammes après ces deux jours.

Les quinzième, seizième et dix-septième jours, il reçoit 100 grammes de peptone et conserve son poids.

Les dix-huitième et dix-neuvième jours, le chien est nourri au moyen des produits solubles obtenus par autodigestion de pancréas de veau.

Cette autodigestion a été faite à l'étuve à 40°. La putréfaction est empêchée par adjonction de toluol. Cette autodigestion a été poussée jusqu'à complète disparition de la réaction du biuret. L'azote de cette solution est dosé par le procédé de Kjeldahl, et nous donnons journellement au chien une quantité de liquide contenant exactement la même dose d'azote que 80 grammes de la préparation de peptone de Witte que nous avons employée.

Après deux jours de ce traitement, l'animal a perdu 250 grammes, soit en moyenne 125 grammes par jour.

Le vingtième et le vingt et unième jour, le chien reçoit 100 grammes de peptone; son poids est augmenté de 150 grammes après ces deux jours.

Le vingt-deuxième jour, il reçoit 125 grammes de peptone et son poids augmente de 50 grammes.

Le vingt-troisième, le vingt-quatrième et le vingt-cinquième jour, le chien reçoit 125 grammes de peptone et son poids reste stationnaire.

Le vingt-sixième, le vingt-septième, le vingt-huitième et le vingt-neuvième jour, le chien ne reçoit que de l'eau et son poids tombe graduellement de 4,400 grammes à 3,850 grammes.

Les résultats obtenus dans la série d'expériences III sont assez étranges et réclament certainement encore de nouvelles expériences pour être complètement élucidés.

Tout d'abord, nous voyons que le chien maintient son poids lorsqu'il reçoit 80 grammes de la préparation de la peptone de Witte employée.

Avec 100 grammes ou même 125 grammes de la même préparation, il maintient également son poids, mais ne le dépasse pas. Il semble donc que les albumoses et les peptones suffisent à maintenir le poids de l'animal, mais ne peuvent être mises en réserve par lui.

Lorsqu'il a été maintenu à jeun pendant un ou deux jours, puis qu'on lui donne une forte dose de peptone de Witte, il tend pendant les deux ou trois premiers jours à regagner le poids qu'il avait avant de jeûner, mais ne parvient jamais à regagner complètement ce poids.

Quant aux produits de l'autodigestion du pancréas poussée jusqu'à complète disparition de la réaction du biuret, on voit qu'ils ne sont pas utiles à l'animal, puisque ce dernier perd très sensiblement la même quantité, soit qu'il est nourri, soit qu'il ne reçoive que de l'eau.

§ 4. — *Conclusions.*

En résumé, de ces expériences, nous pouvons conclure :

1° Les albumoses et les peptones introduites dans l'intestin grêle sont résorbées et sont utiles à la nutrition, indépendamment de toute action des ferments digestifs de l'estomac et du pancréas;

2° Les albumoses et les peptones à elles seules suffisent à entretenir la vie d'un chien;

3° Les produits de l'autodigestion du pancréas poussée jusqu'à complète disparition de la réaction du biuret ne paraissent pas utiles à la nutrition et ne suffisent en tout cas pas à eux seuls à entretenir la vie.

Il me reste maintenant à remercier M. le professeur Kronecker, qui m'a inspiré l'idée de ce travail et m'a aidé pendant toute sa durée de ses savants conseils et de sa grande expérience.

(Travail du Hallerianum de Berne.)

Étude des propriétés biologiques des différentes propeptones dérivées d'une même substance albuminoïde; par le Dr P. Nolf.

L'étude chimique des transformations de la matière protéique sous l'action des deux principales enzymes protéolytiques des organismes supérieurs, la pepsine et la trypsine, a révélé, d'une fermentation à l'autre, des différences considérables. La marche de la protéolyse est autre et les produits ultimes complètement dissemblables. D'une façon générale, la trypsine agit plus rapidement et plus profondément, ne s'arrêtant pas aux étapes inter-

médiaires, poussant son action d'emblée à la destruction complète de la molécule protéique jusqu'aux acides mono- et biaminés; au contraire, la pepsine, dont le rôle dans l'organisme semble consister en un premier dégrossissage des matériaux destinés à l'action plus profonde des sucs intestinaux, n'est pas aussi radicale, agit infiniment plus lentement et fournit, aux dépens des albuminoïdes d'alimentation, des produits ayant pour la plupart encore eux-mêmes les caractères chimiques principaux de la matière protéique.

Poussée à ses dernières limites, la digestion pepsique peut donner des produits cristalloïdes (1); elle ne fournit pas les acides mono- et biaminés, qui apparaissent déjà après très peu de temps sous l'action de la trypsine.

Les produits intermédiaires, albumoses et peptone vraie, constituent, dans les conditions normales, les termes ultimes de son action.

Le dénombrement des différentes substances catalogguées sous le nom spécifique d'albumose, commencé par Kühne, Chittenden, Neumeister, continué dans ces derniers temps par l'école de Hofmeister, a montré de l'une à l'autre une diversité assez grande de propriétés physiques et chimiques.

On a décrit toute une série d'albumoses d'origine pepsique. On les a classées en deux groupes : les albumoses primaires et les albumoses secondaires.

Neumeister a retrouvé également albumoses et peptones après l'action de la trypsine. Mais, d'après cet

---

(1) Lawrow, *Zur Kenntniss der peptischen und tryptischen Verdauung der Eiweisskörper* (Zeitschrift für physiologische Chemie, XXXIII, 312, 1901).

auteur (1), la trypsine ne donnerait naissance qu'à une albumose, que ses caractères physico-chimiques font rentrer dans la catégorie des albumoses secondaires. Cette affirmation a été contestée récemment dans un travail publié par Chittenden, Mendel et Henderson (2), qui, dans un produit fourni par la digestion pancréatique d'ovalbumine coagulée, ont trouvé un mélange d'albumoses primaires et secondaires.

Si l'on s'est efforcé d'analyser le plus complètement possible l'action hydrolysante des deux enzymes en séparant, caractérisant et dosant pour chacune d'elles toute la série des produits de leur activité, on s'est moins occupé, faute de moyens suffisants, de confronter entre eux les termes correspondants des deux séries : albumose pancréatique avec deutéro-albumose pepsique, peptone pepsique ou amphopeptone avec peptone pancréatique ou antipeptone. On croyait connaître quelques différences chimiques entre les deux peptones. Les travaux récents semblent devoir les effacer ou les atténuer. D'une deutéro-albumose à l'autre, la comparaison chimique n'a rien donné.

A vrai dire, Fano avait cru pouvoir établir une différence essentielle entre les produits pris en bloc de la protéolyse pepsique et ceux de la protéolyse pancréatique. La peptone de Fano était un mélange de différentes albumoses et de la peptone vraie pepsique ; il lui opposait la tryptone, produit précipité obtenu par l'action d'un excès d'alcool sur un liquide de digestion pan-

---

(1) Neumeister, *Lehrbuch der physiologischen Chemie.*

(2) Chittenden, Mendel and Henderson, *A chemico-physiological study of certain derivates of the proteids* (American Journal of Physiology, II, 142, 1899).

créatique débarrassé des albuminoïdes coagulables. En injection intraveineuse rapide chez le chien, la peptone produisait l'incoagulabilité du sang et la chute de pression artérielle; la tryptone restait inactive.

Plus tard, Pollitzer (1) et Grosjean (2) injectèrent séparément la propeptone et la peptone pepsiques, et purent établir que le premier de ces produits est plus actif que le second. Récemment, l'analyse fut poussée plus loin, et divers auteurs, parmi lesquels il faut citer particulièrement Thompson, ont soumis à une enquête approfondie les différentes fractions de la digestion pepsique des divers albuminoïdes. Tous sont d'accord pour confirmer la première différenciation de Pollitzer et de Grosjean entre la propeptone et la peptone vraie.

Parmi les différentes albumoses, dont le mélange était l'ancienne propeptone, Thompson (3) reconnaît plus d'activité aux albumoses primaires qu'aux deutéro-albumoses, qui se rapprochent beaucoup de la peptone vraie ou amphopeptone.

Pour ce qui est des produits de digestion pancréatique, on s'en tint jusqu'à ces dernières années à la donnée de Fano.

Une étude nouvelle de la question s'imposait depuis que les travaux de Kutscher (4) avaient démontré que le pro-

---

(1) Pollitzer, *Albumosen und Peptonen* (Verhandl. d. naturw. Vereins zu Heidelberg), III, 292, 1885).

(2) Grosjean, *Recherches sur l'action physiologique de la propeptone et de la peptone* (Archives de biologie, XII, 381, 1892).

(3) Thompson, *Peptone and circulation* (Journal of Physiology, XXIV, 374, 1899).

(4) Kutscher, *Ueber das Antipepton* (Zeitschrift für physiologische Chemie, XXV, 195, 1898; XXVI, 110, 1898; XXXVIII, 88, 1899).

duit anciennement dénommé tryptone ou antipeptone constituait en réalité un mélange complexe, où la substance protéique était, pour peu que la digestion eût été un peu prolongée et active, en infime proportion, mélangée à un grand excès d'acides biaminés.

C'est ce que l'on semble avoir reconnu de plusieurs côtés : les recherches exposées dans ce mémoire étaient commencées avant que l'auteur eût pris connaissance de deux travaux récents publiés indépendamment l'un de l'autre et traitant tous deux du même sujet.

En raison de la difficulté de préparation de la peptone pancréatique pure, on s'est plutôt adressé à la propeptone pancréatique. Ce produit de transition n'est jamais présent en grande abondance dans les liquides de digestion pancréatique, mais il se caractérise facilement et il est d'une préparation très aisée. Il était tout indiqué pour remplacer l'ancienne tryptone de Fano comme terme de comparaison avec les protéoses d'origine pepsique.

Chittenden, Mendel et Henderson (1) étudient l'action en injection intraveineuse des albumoses obtenues par l'action sur l'ovalbumine de différents agents protéolytiques (ferments et acides); seulement, ils ne font pas, comme Thompson, la différenciation entre albumoses primaires et secondaires, et les produits qu'ils appellent albumoses sont en réalité constitués par le mélange de toutes les fractions précipitées par le sulfate ammonique à saturation. Il conviendrait de réserver à ces mélanges l'ancienne dénomination de propeptone. C'est ce qui sera fait au cours de ce mémoire.

---

(1) CHITTENDEN, MENDEL and HENDERSON, *A chemico-physiological study of certain derivates of the proteids* (AMERICAN JOURNAL OF PHYSIOLOGY, I, 142, 1899).

Les auteurs américains essaient une propeptone pepsique, une pancréatique, une troisième, produite par l'action hydrolysante de l'acide sulfurique dilué. Injectées dans les veines, toutes trois seraient, d'après eux, d'activité égale, toutes trois produiraient également facilement, à la dose moyenne de $0^{gr},3$ par kilogramme d'animal, le double effet de Schmidt-Mühlheim.

Une propeptone préparée de la même manière après action de la papaïne sur l'ovalbumine se comporta de même à la dose de $0^{gr},5$ par kilogramme (1).

Un travail étendu, sorti du laboratoire de Hofmeister, arrive à des conclusions tout à fait opposées. Les auteurs, Pick et Spiro (2), étudient toute une série de produits obtenus par différents moyens d'hydrolyse sur divers albuminoïdes. Il ne sera question ici que des résultats qui se rapportent à ceux discutés dans cette note. Pick et Spiro font également usage, dans la plupart de leurs recherches, de produits obtenus par saturation par le sulfate ammonique, sans différenciation ultérieure entre diverses albumoses. On les appellera également propeptones.

Ayant isolé une propeptone obtenue par autodigestion de fibrine fraîche dans de l'acide chlorhydrique à 2-4 ‰, ils la trouvèrent très active. Une propeptone pancréatique de la même fibrine fut au contraire totalement inactive à des doses supérieures (1 gramme par kilogramme),

---

(1) CHITTENDEN, MENDEL and DERMATT, *Papain proteolysis, with some observations on the physiological action of the products formed* (AMERICAN JOURNAL OF PHYSIOLOGY, I, 255, 1893).

(2) PICK et SPIRO, *Ueber Gerinnungshemmende Agentien im Organismus höherer Wirbelthiere* (ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIOLOGISCHE CHEMIE, XXXI, 235, 1900).

mais conféra l'immunité contre une injection ultérieure de propeptone active.

Enfin, une propeptone isolée d'un liquide d'autolyse chloroformique de fibrine fraîche en milieu neutre se trouva également dépourvue de toute influence en injection intraveineuse. Elle ne fut même pas immunisante contre une injection ultérieure d'un produit actif.

Les auteurs allemands concluent de ces recherches et d'autres similaires que les albumoses ne sont pas actives par elles-mêmes.

Les diverses réactions que l'on obtient habituellement après leur injection dans les veines, réactions très caractéristiques et étendues à presque tous les organes, seraient dues, non à elles-mêmes, mais à une substance toxique spéciale, la peptozyme. La peptozyme serait un chaînon du grand complexe moléculaire de certains albuminoïdes, tels que la fibrine, chaînon qui ne serait libéré que par certains agents d'hydrolyse, non par tous. Cette peptozyme, qu'il est impossible d'isoler, serait détruite par l'action d'une solution alcoolique chaude d'alcali.

La théorie de Pick et Spiro, qui n'est qu'une reprise avec amplification d'une ancienne opinion de Brieger (1), ne sera pas discutée ici. Il suffira de faire remarquer dès maintenant que les observations des auteurs allemands sont en opposition complète avec celles des physiologistes américains : Chittenden, Mendel et Henderson.

Dans les recherches exposées dans ce mémoire, on

---

(1) Brieger, *Zur Kenntniss der Fäulnissalkaloïde* (Zeitschrift für physiologische Chemie, VII, 274).

s'est également adressé à l'organisme vivant pour arriver à différencier l'une de l'autre diverses albumoses résultant toutes d'une même substance albuminoïde originelle.

On a eu recours, comme les auteurs précédents, aux injections intraveineuses chez le chien. Mais à côté de ce procédé opératoire, il existe une autre manière d'utiliser l'organisme vivant en vue d'une différenciation de diverses substances albuminoïdes.

Si nous savons, par les recherches de Schmidt-Mühlheim sur la propeptone, étendues par Delezenne à toute la série des toxines d'origine animale ou microbienne, comment réagit le chien à l'injection intraveineuse de ces substances, nous devons la connaissance d'une nouvelle réaction organique aussi intéressante que la première aux nombreuses recherches des bactériologistes.

On pourrait appeler celle-ci réaction tardive par rapport à la réaction immédiate de Schmidt-Mühlheim. Elle ne nécessite pas l'injection intraveineuse, s'accomplit tout aussi bien après introduction du produit sous la peau; mais elle reste absente après administration par le tube digestif. Elle n'est pas limitée à certains animaux (1) (chien, chat, etc.), mais s'observe chez tous les mammifères et sauropsidés. Mais, comme la première, elle semble ne se produire qu'après l'injection d'une catégorie chimique bien déterminée de substances, les substances albuminoïdes (2).

---

(1) Gley a d'ailleurs pu produire des retards sensibles de coagulation du sang chez le lapin par l'injection rapide de fortes doses de propeptone.

(2) P. Nolf, *Contribution à l'étude des sérums antihématiques* (Annales de l'Institut Pasteur, 297, 1900).

Pour beaucoup de motifs, il y a grande probabilité de croire qu'entre ces actions en apparence assez éloignées, il existe des correspondances profondes, sur lesquelles il est inutile d'insister dans cette note.

La seconde réaction organique est multiforme; suivant la qualité des substances injectées, elle aura des apparences diverses, prendra le nom de réaction antitoxique, agglutinante, précipitante, etc., mais elle se caractérise essentiellement par les points suivants : Elle se manifeste plusieurs jours après l'injection sous-cutanée. Elle consiste en l'apparition d'une qualité nouvelle du sérum, dont certains éléments protéiques ont acquis une affinité spéciale pour la substance injectée. Cette affinité sera cause d'apparitions diverses, dont une seule sera envisagée dans cet article : la floculation. C'est Tchistovitch (1) qui obtint le premier un sérum floculant ou précipitant. Après avoir injecté plusieurs fois à des lapins du sérum d'anguille, à d'autres du sérum de cheval, il constata que le sérum des lapins injectés avait acquis la propriété de précipiter le liquide qui leur avait été administré.

Cette propriété précipitante a été obtenue depuis par l'injection de toute une série de substances albuminoïdes différentes.

On le produit facilement en injectant à des lapins le liquide provenant d'une autolyse de fibrine de porc dans de l'eau salée chloroformée. Après quelques injections de cette solution, le sérum des lapins injectés a acquis la propriété de troubler et de précipiter cette solution, quand on l'y mélange.

---

(1) Tchistovitch, *Étude sur l'immunisation par le sérum d'anguille* (Annales de l'Institut Pasteur, 1899).

Dans des expériences qui seront exposées plus loin, on administra, par voie sous-cutanée, à des lapins, des propeptones obtenues par l'action de diverses enzymes protéolytiques sur la fibrine de porc en vue de rechercher les propriétés nouvelles qu'acquerrait le sérum de ces animaux vis-à-vis des solutions de fibrine et des diverses propeptones injectées.

Le matériel de départ fut donc la fibrine de porc non lavée.

Pour obtenir la propeptone pepsique, on la mit à digérer dans un suc gastrique artificiel de chien. La digestion pancréatique fut établie en milieu légèrement alcalin, grâce aussi à un liquide digestif provenant du chien (liquide frais d'autodigestion du pancréas de cet animal). Les deux milieux étaient saturés de chloroforme. Dès que la majeure partie de la fibrine était dissoute, on neutralisait, filtrait et coagulait à 100° après acidification très légère par l'acide acétique. Le liquide filtré était saturé encore chaud de sulfate ammonique, le précipité redissous dans l'eau et reprécipité par le sulfate. Après expression du nouveau précipité, on le remettait en dissolution dans un peu d'eau, on ajoutait du carbonate de baryte et chauffait au bain-marie, tant que se dégageaient des vapeurs ammoniacales. Après dilution, filtration, précipitation par l'alcool, lavage à l'alcool absolu et l'éther, et dessiccation sur acide sulfurique ou chlorure de calcium, les propeptones constituaient des poudres très ténues, d'un blanc jaunâtre, se redissolvant facilement et intégralement dans l'eau.

Au point de vue de leur préparation, les propeptones pepsique et pancréatique étaient donc exactement com-

parables. Toutes deux contenaient des traces de baryte. Leur solution concentrée devenait opalescente quand on y ajoutait de l'acide sulfurique, et ce n'est qu'après vingt-quatre heures qu'on y distinguait un dépôt à peine visible de sulfate de baryte. La quantité de cet élément combinée à la substance organique était tellement faible, que la purification fut jugée inutile et d'ailleurs inopportune à certains points de vue.

On essaya également une autre propeptone, isolée par le même procédé d'un liquide d'autolyse de fibrine de porc en eau salée chloroformée.

On a longtemps discuté sur la nature des causes qui provoquent la dissolution de la fibrine dans les solutions salines dépourvues de germes vivants. Les uns y voyaient un phénomène de pure dissolution physique; les autres, une protéolyse due à un ferment soluble. Dernièrement, Rulot (1), dans un travail fait à l'Institut de physiologie de Liége, a pu trancher la question en faveur de cette dernière interprétation d'une façon probablement définitive. Il a démontré de plus que le ferment soluble qui opère la dissolution et la peptonisation de la fibrine, était fourni par les leucocytes contenus dans celle-ci. Rulot n'a pas approfondi le mode d'action de ce ferment. Au cours des opérations nécessaires pour la préparation du produit destiné aux injections, j'ai pu faire quelques observations qui comblent cette lacune en une certaine mesure.

Déjà dans les premiers jours (après huit jours dans un cas) d'autolyse, on constate régulièrement une faible

---

(1) Rulot, *De la fibrinolyse dans les solutions salines* (Mémoires de l'Académie royale des sciences de Belgique, 1902).

réaction de tryptophane, qui va s'accentuant fortement dans la suite. D'autre part, des liquides additionnés de 2 % de fluorure de sodium, c'est-à-dire sûrement aseptiques, examinés après plusieurs mois d'étuve, permirent d'isoler des quantités faibles de tyrosine et de leucine.

Il est donc permis de compléter la conclusion de Rulot et de dire que l'autolyse de la fibrine est due à un ferment dont le mode d'attaque est différent de celui de la pepsine et se rapproche, au contraire, beaucoup de celui de la trypsine, dont il se distingue par une activité beaucoup moindre, circonstance qu'explique peut-être sa très faible concentration.

En raison de l'origine de la propeptone isolée des liquides de fibrinolyse, on l'appellera, dans le cours de ce mémoire, propeptone leucocytaire, par analogie avec les désignations de propeptones pepsique et pancréatique.

L'exposé des recherches sur l'animal sera divisé en deux parties, une première ayant trait aux expériences sur le chien, une seconde se rapportant au lapin.

Expériences sur le chien.

Comme il est probable que la différence entre les résultats des auteurs allemands et ceux-ci est due uniquement à des détails de technique, il est bon d'indiquer dès maintenant quelques détails sur la manière de procéder.

Les propeptones pancréatique et leucocytaire sont des produits dont l'obtention en grande quantité nécessite de travailler sur des masses considérables de fibrine.

Ils ne sont pas aussi actifs que la propeptone pepsique

en injection intraveineuse, de sorte qu'il faut en administrer des quantités assez fortes (souvent 1 gramme par kilogramme) pour produire un effet.

Afin de pouvoir faire des expériences suffisamment nombreuses sans consommer trop de ces produits, on recourut donc à des chiens très petits et par conséquent souvent très jeunes. Ces animaux sont peut-être plus sensibles à l'action de la propeptone que les adultes; il se peut qu'il y ait là une cause de divergence entre les résultats obtenus par moi et ceux de Pick et Spiro. Mais le motif principal, qui ressort de ces expériences mêmes, c'est la rapidité de l'injection.

Fano déjà recommandait de faire l'injection de peptone très vivement, si l'on veut obtenir un résultat. C'est une constatation qui a été confirmée par tous ceux qui, depuis, s'occupèrent du même sujet. On sait d'ailleurs, depuis Fano, qu'à condition d'être lente, l'injection n'aura aucun effet, même si les doses injectées sont colossales. Si donc la vitesse d'injection est un élément aussi important de réussite, il est indiqué, quand on fait des essais avec des substances supposées peu actives, de faire très rapidement les injections. C'est d'ailleurs une règle qui fut suivie non seulement dans les essais relatés dans cette note, mais aussi dans ceux, nombreux, faits à de multiples points de vue, portant sur diverses particularités de l'administration intraveineuse de la propeptone.

L'injection fut toujours opérée au moyen de la seringue, de façon à pouvoir en régler facilement et exactement la durée.

Les premiers chiens opérés furent anesthésiés à la

morphine et au chloroforme. Ultérieurement, on employa le chloroforme seul pendant l'opération.

Comme d'habitude dans ces expériences, les chiens étaient à jeun depuis la veille. Plusieurs des animaux succombèrent soit immédiatement après l'injection, soit dans la première ou la deuxième journée qui suivirent. Les animaux survivant pendant plus de deux jours furent éprouvés dans leur résistance à l'injection de la propeptone pepsique.

La préparation opératoire consistait à isoler une jugulaire externe et la carotide du même côté.

Après avoir fait à la carotide une première prise de sang, on la mettait en rapport avec le manomètre à mercure. On enregistrait la pression pendant le temps strictement nécessaire et l'on terminait par une deuxième prise de sang. Celle-ci fut faite aussi, plus rarement, au bout périphérique de la carotide ou de la jugulaire dans le cours de l'expérience. Celle-ci finie, on refermait la plaie et l'animal était gardé pour l'expérience de contrôle.

La propeptone était dissoute dans une solution de chlorure sodique à 0.5 %, habituellement dans la concentration de 5 % ou 10 %.

On essaya l'action de trois échantillons de propeptone pancréatique provenant de trois digestions artificielles différentes, mais préparés tous par la même méthode. Ce sont les propeptones pancréatiques A, B, C.

Les résultats principaux de ces observations sont consignés dans le tableau qui suit, que le lecteur voudra bien consulter pour le détail.

Il suffira d'insister ici sur les faits principaux.

Comme résultat habituel des injections, on constate d'abord, très peu de temps (10-20″ souvent) après le début de celles-ci, un accès de violente dyspnée, accompagnée le plus souvent d'aboiements, de gémissements et d'agitation musculaire généralisée.

La pression artérielle se comporte avec moins d'uniformité. Chez les chiens qui sont morts de suite après l'injection (de paralysie respiratoire probablement), elle tombe habituellement très tôt (voir nos I, II, III).

Chez ceux destinés à supporter les suites immédiates de l'injection, on constate régulièrement, quelle que soit d'ailleurs l'évolution ultérieure de la pression artérielle, une hausse primitive de celle-ci, qui peut être très marquée, comme c'est le cas pour le n° V, où elle atteignit 21cm,8 de mercure.

La hausse carotidienne est d'origine vaso-motrice; elle est due à une excitation vive du centre vaso-moteur général, corrélative de celle qui atteint le centre respiratoire.

Il peut arriver qu'elle soit brusquement interrompue, comme pour le chien V, par une chute profonde, due à un arrêt des battements du cœur.

Cette défaillance cardiaque est indépendante d'une excitation du pneumogastrique; elle s'explique par l'état de réplétion brusque du cœur et des vaisseaux causée par l'injection et par la hausse artérielle considérable qui existe à ce moment dans la grande circulation et vraisemblablement aussi dans la petite. Dans l'expérience V, le cœur, après quelques secondes d'immobilité, se remit à battre, et la pression remonta aussitôt par une ligne presque verticale à la hauteur de 18cm,8 de mercure, où la maintenait la constriction énergique de tous les vaisseaux du corps.

Numéro d'ordre du chien et son poids. — Date de l'expérience.	Espèce de propeptone injectée. — Quantité absolue.	Quantité rapportée au kilogramme d'animal	Concentration de la solution et volume injecté.	Durée de l'injection.	Coagulation. Temps de coagulation en minutes du sang recueilli avant l'injection.	Temps en minutes écoulé entre le début de l'injection et la deuxième saignée.	Temps de coagulation en minutes du sang recueilli à la deuxième saignée.
							Injection d
I. Chien de 2 kilogr. Août 1901.	2 gr. de propeptone pancréatique A.	1 gr. par kilogr.	10 °/o 22 c. c.	15″	6′	Sang du cœur.	Fluide après 4 h. Le lendemain 24 h. caillot rouge.
II. Chien de 2k,5.	2gr,7 de propeptone pancréatique C.	1 gr. par kilogr.	10 °/o 30 c. c.	10″	5′	Sang de la veine cave inférieure.	Fluide après 3 h. Caillot rouge après 24 heures.
III. Chien de 1k,3. Juillet 1902.	0gr,65 de propeptone pancréatique C.	0gr,50 par kilogr.	15 c. c.	—	1′	Sang du cœur.	Fluide après 24 h.
IV. Chien de 3 kilogr. 1cgr,5 de morphine. 27 juin 1902.	3 gr. de propeptone pancréatique B.	1 gr. par kilogr.	45 c. c.	28″	4′	25′	Fluide après 48 h.
V. Chien de 4k,5. 2 cgr. de morphine. Juin 1902.	4gr,5 de propeptone pancréatique B.	1 gr. par kilogr.	60 c. c.	25″	5′	35′	Fluide après 48 h.
VI. Chien de 1k,8. juillet 1902.	1gr,8 de propeptone pancréatique B.	1 gr. par kilogr.	30 c. c.	17″	3′	20′	Fluide après 24 h.
VII. Chien de 1k,14 1 cgr. de morphine. Août 1901.	1gr,1 de propeptone pancréatique A.	1 gr. par kilogr.	20 c. c.	37″	4′	10′	Fluide après 24 h. Coagulé après 48 h.

Hauteur de la pression artérielle mesurée en centimètres de mercure.												Survie de l'animal.	Respiration.	Système nerveux.
Avant l'injection.	Après l'injection.													
	10″	20″	40″	50″	60″	2′	4′	5′	10′	20′	30′			
Propeptone pancréatique.														
10,4	10,8	13,4	8	»	7,4	»	»	»	»	»	»	Mort après 1′30″.	Forte dyspnée après 14″.	—
14,6	9	6,5	3,2	»	»	»	»	»	»	»	»	Mort rapide.	Forte dyspnée à partir de 10″.	—
13,6	12,8	10,1	6,3	»	4,6	4	»	»	»	»	»	Mort rapide par paralysie respiratoire.	Dyspnée moy. après 15″.	—
13,8	13,3	16,4	18,3	»	10	9	4,9	»	9	10,6	»	Mort après 36 h.	Dyspnée forte débutant environ 19″ après le début de l'injection avec aboiements et agitation. Maximum vers 40″.	—
13,2	15	21,8	4,8	»	18,8 (65″)	7,8	6,3	»	6	6,6	6,8	—	Dyspnée à partir de 22″. Maximum vers 35″. Gémissements.	—
13	16	11,3	16	»	10,4	6,2	5	»	4,8	»	6,5	Survie.	Dyspnée moy. après 18″.	Détaché 30′ après l'injection abattement. Animal se tient cependant debout. Selles et vomissements bilieux.
12	13	12	8,2	»	12,5	17,4	16	»	»	»	»	Mort après 36 h.	Dyspnée modérée avec gémissements après 22″.	—

Numéro d'ordre du chien et son poids. — Date de l'expérience.	Espèce de propeptone injectée. — Quantité absolue.	Quantité rapportée au kilogramme d'animal.	Concentration de la solution et volume injecté.	Durée de l'injection.	Coagulation. Temps de coagulation en minutes du sang recueilli avant l'injection.	Temps en minutes écoulé entre le début de l'injection et la deuxième saignée.	Temps de coagulation en minutes du sang recueilli à la deuxième saignée.
VIII. Chien de 1k,56. Juillet 1902.	1gr,6 de propeptone pancréatique C.	1 gr. par kilogr.	30 c. c.	62″	10′ (?)	7′	Coagulé après 5′. Une prise de sang après 2e injection coagulé en 5′.
IX. Chien de 2k,5. 11 juillet 1901.	1gr,25 de propeptone pancréatique A.	0gr,50 par kilogr.	5 % 25 c. c.	7″	»	16	Fluide après 24 h. Caillot rouge après 48 heures.
13 juillet 1901.	0gr,5 de propeptone pepsique.	0gr,20 par kilogr.	5 % 10 c. c.	22″	5′	Sang du cœur.	Non coagulé après 8 heures. Coagulé le lendemain matin.
X. Chien de 1k,52 16 juillet 1902.	0gr,5 de propeptone pancréatique C.	0gr,33 par kilogr.	30 c. c.	7″	3′	8′	Complètement fluide après 24 h. Caillot rouge et putréfaction après 48 h.

Hauteur de la pression artérielle mesurée en centimètres de mercure.												Survie de l'animal.	Respiration.	Système nerveux.
Avant l'injection.	Après l'injection.													
	10″	20″	40″	50″	60″	2′	4′	5′	10′	20′	30′			
14	13,8	13,8	16,2	»	14,4	13,6	14,4	13,8	13,1	»	»	Immunité complète vis-à-vis d'une injection de 0gr,4 de propeptone pepsique faite 42′ après la 1re; mort 20′ après cette 2e injection.	Dyspnée modérée à partir de la 50e seconde environ.	—
11,6	10,8	16,6	16,2	»	10,1	10,1	9,2	9,4	10,6	»	»	Survie.	Dyspnée modérée après 10″ environ, devenant très forte, accompagnée d'aboiements après 35″ jusque 55″. Recrudescence avec aboiements de 1′30″ à 1′35″.	—
13.8	13,2	12,4	7,5	»	4,5	2,3	»	»	»	»	»	Mort après 3′	Dyspnée faible pendant l'injection, forte à partir de 25″ environ.	—
13,6	13,5	9,2	10,3	17	13,4	10,4	14,3	»	»	14,4	»	Survie. Immunité de pression en vers une injection de 0gr,2 de propeptone pepsique pratiquée 20′ après la 1re.	Dyspnée modérée après 8″ environ. Maximum vers 25″.	—

Numéro d'ordre du chien et son poids. — Date de l'expérience	Espèce de propeptone injectée. — Quantité absolue	Quantité rapportée au kilogramme d'animal.	Concentration de la solution et volume injecté.	Durée de l'injection.	Coagulation. Temps de coagulation en minutes du sang recueilli avant l'injection.	Temps en minutes écoulé entre le début de l'injection et la deuxième saignée.	Temps de coagulation en minutes du sang recueilli à la deuxième saignée.
25 juillet 1902.	0gr,25 de propeptone pepsique.	0gr,16 par kilogr.	1 % 25 c. c.	»	9′	4′ 60′	Premier échantillon complètement fluide après 24 h. Deuxième échantillon donne caillot mou après 1/2 h.
							Injections de
I. Chien de 1k,78. Juin 1902.	1gr,3 de propeptone leucocytaire.	1 gr. par kilogr.	27 c. c.	32″	8′ (?)	Sang du cœur.	Fluide après 24 h.
II. Chien de 2k,4. Juin 1902.	1gr,5 de propeptone leucocytaire.	0gr,75 par kilogr.	30 c. c.	44″	3′	25′	Fluide après 24 h.
III. Chien de 2k,3. 30 juin 1902.	1gr,2 de propeptone leucocytaire.	0gr,5 par kilogr.	30 c. c.	46″	2′	22′	Fluide après 24 h.
2 juillet 1902.	0gr,46 de propeptone pepsique.	0gr,20 par kilogr.	30 c. c.	49″	9′	40′	Fluide après 48 h.

Hauteur de la pression artérielle mesurée en centimètres de mercure.												Survie de l'animal.	Respiration.	Système nerveux.
Avant l'injection.	Après l'injection.													
	10″	20″	40″	50″	60″	2′	4′	5′	10′	20′	30′			
5,8	15,9	16,4	7,8	»	6,7	5,5	»	6,6	12,1	13	14,2	»	Dyspnée modérée après 25″ environ avec aboiements.	—
ropeptone leucocytaire.														
12,5	12,5	13,2	8,2	»	6,6	5,4	»	»	»	»	»	Mort rapide par paralysie respiratoire.	Dyspnée forte après 28″ environ.	—
13,3	14,2	13,2	6,4	»	5,6	5,3	»	»	7,4	8,2	10,2	Mort le lendemain matin.	Dyspnée très forte avec agitation et aboiements commençant 4″ après le début de l'injection.	L'animal détaché 30′ après l'injection présente de l'abattement avec parésie musculaire. Vomissements bilieux et selles répétées.
14,3	14,5	15,6	11,1	»	8,3	8,6	11,6	12,2	11,8	11,4	»	Survie.	Dyspnée forte après 8″ environ avec agitation et aboiements.	Détaché 25′ après l'injection l'animal présente de l'abattement avec parésie musculaire. Un vomissement alimentaire. Une défécation. Rétabli après 50′.
18,5	19,2	16,6	7,6	»	6,1	4,8	8,2	»	7	11	13,2	—	Dyspnée modérée après 20″.	—

Au lieu d'un arrêt complet, on peut noter un ralentissement, une simple faiblesse cardiaque passagère avec chute de pression incomplète (voir nos VI, VII, X). Cette chute de pression d'origine mécanique n'a pas d'intérêt; elle est la conséquence et le seul inconvénient de la grande vitesse d'injection.

Quand on injecte rapidement une dose forte de propeptone pancréatique (1 gramme par kilogramme d'animal), la pression carotidienne subit ensuite une évolution en sens inverse (voir nos IV, V, VI). Il se produit une chute rapide et profonde, dont l'évolution est identique à celle qui caractérise l'administration de la propeptone pepsique.

La pression, tombée très bas, remonte ensuite plus ou moins tôt à son niveau primitif.

De sorte que le tracé manométrique ne se différencie dans son ensemble de celui produit par la propeptone pepsique que par la hausse plus ou moins élevée et persistante qu'il présente à son début. Et encore cette différence est-elle plus apparente que réelle. Dans le cas de la propeptone pepsique, elle ne se produit pas, bien qu'un des facteurs concourant à sa réalisation, l'excitation du centre vaso-moteur, existe. Elle ne se produit pas dans la circulation générale, parce que déjà à ce moment un bon nombre de vaisseaux sont paralysés; mais elle se manifeste énergiquement dans la circulation pulmonaire, où pareille altération périphérique est plus lente à s'établir. En d'autres mots, la propeptone pancréatique à dose massive reproduit dans la grande circulation l'effet causé dans la petite par la propeptone pepsique.

Le chien VII reçut également la dose de 1 gramme de

propeptone par kilogramme de poids, mais chez lui l'injection fut poussée plus lentement. Chez lui, la chute secondaire ne s'est pas produite, ou, si elle se fit, ce fut tardivement. Ce fut le cas aussi pour le chien VIII, où l'administration fut plus lente encore. Ainsi se trouve démontrée l'influence prédominante de la vitesse d'injection.

Chez les chiens IX et X, on étudia l'influence de la dose. Chez eux, la vitesse fut exagérée. Le premier reçut 0gr,5 par kilogramme. Le tracé carotidien montre une chute secondaire nette, mais beaucoup moins forte qu'aux numéros IV, V, VI. Le second résista parfaitement aux 0gr,33 par kilogramme qui lui furent administrés très brusquement et n'eut pas la moindre chute secondaire.

La sensibilité parfaite de ces deux derniers animaux à la propeptone pepsique fut démontrée par deux expériences de contrôle, qui donnèrent le résultat banal (voir tableau).

L'étude des doses confirme donc la conclusion qui pouvait déjà être tirée de l'analyse des tracés IV, V et VI : la propeptone pancréatique agit à la manière de la propeptone pepsique sur la paroi des vaisseaux ; elle les paralyse; mais son action est beaucoup plus faible et plus lente à se produire. Il faut, pour l'obtenir, des doses massives et surtout une grande vitesse d'injection.

Il est assez probable que la dose de 0gr,30 par kilogramme injectée rapidement est à la limite d'action. Si l'on songe que Gley et Lebas (1) ont fixé celle-ci à 0gr,015

---

(1) Gley et Lebas, *Immunité contre l'action de la peptone* (Archives de physiologie, IX, 848, 1897).

pour la peptone de Witte, on arrive très approximativement à une activité vingt fois moins forte pour la propeptone pancréatique.

Reste à voir l'autre face de la double action classique, l'influence sur la coagulation du sang.

On sait, pour la propeptone pepsique, par les travaux de Contejean, Gley, Pachon et Delezenne, que le foie joue un rôle indispensable dans la production de l'incoagulabilité du sang. Il faut quelques minutes de circulation avant que la masse totale du sang ait subi l'action de cet organe, et c'est après ce temps qu'il y a lieu d'examiner la coagulabilité du sang.

C'est pourquoi il faut rejeter les expériences I, II, III, où la mort est arrivée trop tôt pour que ces conditions soient remplies.

On remarquera cependant que, même dans ces cas, la coagulation était fortement retardée. (La désignation « caillot rouge » employée au tableau désigne une coagulation limitée à la bouillie globulaire avec plasma liquide surnageant.)

Toutes les autres expériences, sauf le numéro VIII, donnent un résultat identique. Chez tous ces chiens, le sang reste fluide pendant au moins vingt-quatre heures. Chez le chien VIII, on perdit malheureusement de vue la coagulation de l'échantillon pris avant l'administration de propeptone. Quand, au bout de dix minutes, le tube fut examiné, le sang était coagulé complètement; il l'était probablement depuis plusieurs minutes. Après l'injection, l'observation faite avec précision indiqua quinze minutes comme durée. Il y avait donc manifestement retard de coagulation, mais retard très faible.

Le chien VIII est celui où la dose de 1 gramme par kilogramme fut administrée le plus lentement. Déjà chez lui, la pression n'avait pas été influencée.

Au contraire, le numéro X, qui, par suite de la moindre quantité de propeptone injectée, n'avait pas eu d'altération de pression carotidienne, eut le sang incoagulable. Il semble donc qu'à la limite de son action, la propeptone pancréatique influence encore nettement la coagulation sans plus exercer la moindre action sur la paroi des vaisseaux. En est-il de même pour la propeptone pepsique? C'est un point qui n'a pas été étudié jusqu'ici, que je sache.

Et l'on voit une fois de plus l'influence prépondérante de la vitesse d'injection sur la quantité de produit injecté.

Les injections de propeptone leucocytaire donnèrent des résultats comparables à ceux fournis par la propeptone pancréatique, tant au point de vue de la coagulation du sang que de la pression artérielle. Il semble cependant, si l'on peut conclure du petit nombre d'expériences, que la phase de hausse artérielle primitive est ici moins accusée : le tracé se rapproche davantage de celui de la propeptone pepsique.

Comme il a été dit au début de cette note, les résultats de ces recherches sont en opposition complète avec ceux de Pick et Spiro. Cette divergence ne peut s'expliquer qu'en admettant que les auteurs allemands n'ont pas attaché d'importance spéciale à la vitesse d'injection et qu'ils ont procédé à l'administration de ces produits comme s'il se fût agi de propeptone pepsique. Pour celle-ci, la rapidité d'écoulement dans les veines, tout en étant de haute signification, est beaucoup moins limitée quand il s'agit des doses habituelles. Elle ne revêt la

même importance que pour les très faibles doses, comme l'ont vu Gley et Lebas.

Ces résultats ne cadrent pas davantage avec ceux de Chittenden, Mendel et Henderson, qui, placés aux antipodes de Pick et Spiro, admettent que ces diverses propeptones ont la même activité. Il est plus difficile d'expliquer ce dernier désaccord.

Dans les expériences citées plus haut, la différence entre propeptone pepsique d'une part, propeptone pancréatique et leucocytaire de l'autre, est manifeste. Le premier produit est beaucoup plus actif que les autres.

Quelles peuvent être les raisons de cette inégalité?

Les recherches de Thompson ont démontré que les albumoses primaires sont plus actives que les deutéro-albumoses. Et depuis les recherches de Neumeister, c'était devenu une notion classique que, sous l'influence de la trypsine, les albuminoïdes passent d'emblée aux deutéro-albumoses, sans traverser le stade albumose primaire. On aurait donc pu supposer que c'était là du moins une des raisons de la moindre efficacité de la propeptone pancréatique. A vrai dire, l'opinion de Neumeister avait été récemment controuvée par Chittenden, Mendel et Henderson.

Pour voir si une explication basée sur ces faits pouvait être appliquée aux échantillons employés, on recourut au procédé sommaire suivant : On fit une solution à 2 °/₀ des trois propeptones (la propeptone pancréatique étant un mélange des échantillons A, B, C) et l'on détermina leur déviation polarimétrique au tube de 10 centimètres.

La propeptone pepsique déviait

$$\alpha = -1^{\circ}28';$$

La propeptone pancréatique déviait

$$\alpha = -1^{\circ}16';$$

La propeptone leucocytaire déviait

$$\alpha = -1^{\circ}20'.$$

On ajoute aux trois solutions leur volume de solution saturée de sulfate ammonique, traitement qui a pour but de précipiter intégralement et seulement les albumoses primaires. Le filtrat examiné sous une épaisseur double au polarimètre donna :

Pour la propeptone pepsique :

$$\alpha' = -0^{\circ}28';$$

Pour la propeptone pancréatique :

$$\alpha' = -0^{\circ}17';$$

Pour la propeptone leucocytaire :

$$\alpha' = -0^{\circ}.$$

En admettant pour les albumoses primaires et secondaires un même coefficient de déviation, on pouvait donc conclure approximativement que la propeptone pepsique employée contenait environ $^2/_3$ d'albumoses primaires, $^1/_3$ d'albumoses secondaires; que, dans la propeptone pancréatique, les proportions étaient d'environ $^3/_4$ et $^1/_4$; tandis que la propeptone leucocytaire était constituée uniquement d'albumoses primaires.

Le résultat était donc l'inverse de ce qu'il aurait dû être si les prévisions avaient été exactes.

Il faut dès lors chercher ailleurs la cause de cette différence très intéressante. C'est à quoi tendront de prochaines recherches.

Pour résumer le contenu de ces pages en quelques mots, on pourra dire que :

1° Si l'on se place dans les conditions expérimentales voulues (grande vitesse d'injection, forte dose), la propeptone pancréatique et la propeptone leucocytaire injectées dans les veines ont une analogie complète d'action avec la propeptone pepsique;

2° Leur action sur la coagulation du sang et la pression dans les artères est beaucoup plus faible que celle de ce dernier produit.

Expériences sur le lapin.

Il a été dit plus haut que l'injection sous-cutanée au lapin d'un liquide de fibrinolyse provoquait l'apparition dans le sérum de l'animal injecté de la propriété de précipiter le liquide injecté.

Au lieu d'injecter la solution de fibrine, on peut, comme l'a fait Camus (1), introduire par voie sous-cutanée de la fibrine desséchée et finement pulvérisée, mise en suspension dans la solution physiologique. Le sérum des lapins injectés acquiert la propriété de pré-

(1) Camus, *Recherches sur la fibrinolyse* (Comptes rendus de l'Acad. des sciences, CX, 215, 1901).

cipiter la solution de fibrine et le sérum de l'animal qui a fourni la fibrine. On peut conclure de ces expériences que ce qui est précipité dans le sérum comme dans la solution de fibrine est un élément commun aux deux liquides et à la fibrine sèche, une substance albuminoïde coagulable, correspondant au groupe des globulines.

Les premières expériences portèrent sur un groupe de six petits lapins pesant de 700 à 750 grammes. A deux d'entre eux, *a* et *a'*, on injecta un liquide d'autolyse de fibrine de porc contenant 1.81 °/₀ d'albuminoïdes, dont 0.15 °/₀ coagulables, 1.66 °/₀ incoagulables.

200 centimètres cubes de ce liquide furent coagulés à 100°, après très légère acidification à l'acide acétique. Le filtrat fut chauffé au bain-marie jusqu'à évaporation complète, de manière à éliminer toute trace de substance albuminoïde coagulable. On reprit le résidu par 200 centimètres cubes d'eau distillée. On obtenait ainsi une solution contenant la propeptone et la peptone leucocytaires en quantité totale de 1.66 °/₀.

A deux lapins, *b* et *b'*, on injecta 15 centimètres cubes de ce liquide. Deux autres, *c* et *c'*, reçurent 15 centimètres cubes de solution à 2 °/₀ de propeptone pepsique.

Les six lapins subirent chacun l'injection de ces différents liquides, à raison de deux injections par semaine.

Dix jours après la dernière injection, on recueillit le sérum des six animaux et l'on observa son action sur les diverses solutions. Les mélanges des solutions et des sérums furent faits habituellement à raison de 2 volumes de sérum pour 1 volume de solution. Les tubes furent laissés à la température ordinaire ou plus souvent

placés à l'étuve à 37°. Le résultat fut noté après une à trois heures.

Une plus longue durée de réaction est plutôt mauvaise, parce que dans les mélanges de sérums entre eux ou avec diverses solutions, il finit toujours par se produire de très légers troubles quand la durée d'observation est suffisamment longue. Les précipitations réellement spécifiques, qui sont les seules intéressantes et qu'il importe de ne pas confondre avec les troubles banaux, se font très rapidement, et une durée de deux heures, soit à la température ordinaire, soit à l'étuve, est plus que suffisante à leur entier développement.

Examinés dans ces conditions, les sérums des animaux *c* et *c'* se montrèrent complètement inactifs vis-à-vis des trois solutions : liquide d'autolyse complet, liquide d'autolyse débarrassé des substances coagulables, solution de propeptone pepsique.

Les sérums de *a* et *a'* troublèrent fortement le premier de ces liquides en laissant limpides les deux autres, et il en fut de même des sérums *b* et *b'*. Le précipité que donnaient ces derniers dans le liquide de fibrinolyse complet était un peu moins abondant que celui provoqué par le même volume des sérums *a* et *a'*.

De plus, le sérum *b* produisit un trouble à peine appréciable dans le liquide d'autolyse débarrassé de ses substances coagulables.

Ce dernier contient, comme il a été dit plus haut, des propeptones et de la peptone leucocytaires. Le sérum *b'* laissait cette solution limpide.

La conclusion de cette première série de recherches, c'est donc que l'injection des dérivés d'hydrolyse de la

fibrine par l'enzyme leucocytaire peut remplacer la fibrine dissoute elle-même, quand on désire obtenir un sérum précipitant celle-ci. En d'autres termes, la propeptone leucocytaire, comme la fibrine elle-même, produit le sérum précipitant la fibrine.

Au contraire, l'injection de propeptone pepsique n'amène aucun résultat.

Le fait que le sérum *b* troublait très légèrement la solution coagulée pouvait *a priori* s'expliquer par l'existence dans ce sérum d'une antipropeptone, dont la combinaison avec la propeptone correspondante donnerait un produit insoluble ou peu soluble.

Cette antipropeptone est probablement présente également dans les sérums *a* et *a'*, puisque le liquide qui était injecté aux lapins *a* et *a'* contenait et la fibrine dissoute et les propeptone et peptone leucocytaires. Il pouvait résulter de ce chef des confusions. Aussi, pour éliminer la réaction possible entre propeptone leucocytaire et antipropeptone, on fit agir les sérums *a* et *a'*, *b* et *b'* sur le sérum dilué de porc (1 volume de sérum pour 4 de solution physiologique).

Le sérum contient, comme l'ont montré les recherches de Camus, la globuline coagulable contenue dans les solutions de fibrine dissoute, mais il est privé complètement de la propeptone leucocytaire dérivant de cette globuline. Les conditions étaient donc plus simples.

Mélangés au sérum dilué de porc, les sérums *a*, *a'*, *b* et *b'* le troublent tous intensément et le précipitent, les deux premiers un peu plus que les seconds.

Dans une autre série d'expériences, portant également sur de petits lapins du même poids, on injecta des liquides

de compositions variées, dont la teneur sera indiquée plus loin. Chaque liquide fut injecté à deux animaux, l'injection répétée six fois en trois semaines. L'examen du sérum eut lieu cinq jours après la dernière injection. Par suite de la mort de quelques animaux, certains échantillons de sérum furent uniques. Mais comme les résultats obtenus concordaient avec ceux obtenus dans la série précédente, on ne renouvela pas les injections.

Les liquides injectés étaient les suivants :

A. Une solution de fibrine de porc contenant, dans 100 centimètres cubes de solution, 1gr,302 de substance protéique, dont 0gr,578 de substance coagulable par la chaleur et 0gr,724 d'albuminoïdes incoagulables.

B. Une solution ne contenant que les albuminoïdes non coagulables de la première, à raison de 2.05 %.

On s'était débarrassé de la globuline coagulable en portant la température à 110° en milieu neutre, et en évaporant le filtrat à sec au bain-marie. Les albuminoïdes incoagulables furent repris par l'eau distillée en excès, et la solution ramenée par évaporation au volume convenable.

C. Une solution à 2 % de propeptone pepsique dans du liquide physiologique.

D. Une solution de même teneur de propeptone pancréatique.

E. Une solution de même teneur de propeptone leucocytaire.

F. Un liquide de digestion de fibrine de porc lavée et chauffée à 60° dans un suc pancréatique artificiel de chien. Ce liquide contenait 3 % de matière précipitée sous forme d'un enduit poisseux par 10 volumes d'alcool absolu,

matière correspondant à l'ancienne tryptone de Fano. Le liquide saturé par le sulfate ammonique précipitait faiblement. Il donnait un biuret intense. Il avait laissé cristalliser de la tyrosine. Il est donc probable que le produit précipité était formé en majeure partie des bases hexoniques de Kossel avec une faible quantité de peptone et de propeptone pancréatiques.

Les sérums des lapins injectés de ces diverses solutions seront désignés par les mêmes lettres.

Après deux heures de séjour à 37°, le sérum A précipitait la solution A, troublait aussi faiblement E, laissait limpides les solutions B et C.

Le sérum B précipitait également la solution A, précipitait plus faiblement E, troublait à peine B, C et D.

Le sérum C laissait complètement transparents les liquides A, B, D, E, provoquait un trouble extrêmement ténu dans la solution C.

Un sérum D précipitait faiblement la solution A, troublait le liquide E, rendait imperceptiblement opalescents les liquides C et D.

Deux sérums E et E′ précipitaient les solutions A et E, troublaient les liquides C et D.

Deux sérums F laissaient tous les liquides complètement limpides.

On examina aussi l'action des sérums de la série précédente sur ces liquides.

Le sérum *a* précipitait le liquide A, ne troublait en rien C, D, E.

Le sérum *a′* précipitait A, troublait à peine D et E, laissait C limpide.

Le sérum *b′* précipitait A, ne changeait en rien C, D et E.

Les sérums *c* et *c'* étaient complètement inactifs à l'égard des quatre solutions.

Les données de cette seconde série d'expériences confirment complètement celles de la première.

Elles montrent notamment qu'après avoir subi les manipulations nécessaires à sa préparation (précipitation par Am_2SO_4, chauffage prolongé avec $BaCO_3$, action de l'alcool et de l'éther), la propeptone leucocytaire a conservé la propriété de provoquer, quand on l'injecte à l'animal aux lieu et place de la globuline dont elle dérive, la formation d'une antiglobuline.

Il en est de même, mais à un degré moindre, semble-t-il, de la propeptone pancréatique. Les lapins injectés du liquide complet de digestion pancréatique n'acquirent aucune propriété nouvelle sensible de leur sérum, parce que, selon toute probabilité, la quantité de propeptone que contenait la solution était trop faible.

Il en résulte cette conclusion importante que sous l'influence des enzymes pancréatique et leucocytaire, la matière protéique subit une série de transformations dont les premiers termes doivent être très proches de la matière originelle au point de vue de leur constitution chimique.

Ces premiers termes sont contenus, mélangés à d'autres, dans les propeptones obtenues par les procédés indiqués plus haut.

Non seulement ils donnent naissance à l'antiprotéide correspondante, mais une très faible partie d'entre eux semblent même précipitables, comme la substance protéique, par le sérum de l'animal qui les a reçus (sérum *a'* précipitant les solutions D et E).

Pour se rendre approximativement compte de la teneur

des diverses solutions en ces produits actifs, on fit agir un même volume des sérums A, B, D et E sur un volume moitié moindre de la solution A et, après un séjour de trois heures à 37°, on compara la hauteur des précipités contenus dans les différents tubes. Cette estimation, faite sans mensuration précise, est assez grossière, mais néanmoins intéressante. Si l'on suppose le précipité obtenu par le sérum A égal à 10, ceux de B, D, E seront sensiblement 9, 2 et 4.

Il semble donc importer assez peu que l'on injecte la substance protéique originelle ou sa propeptone leucocytaire *non isolée* au point de vue de l'abondance de l'obtention de l'antiprotéide. Les manipulations nécessaires à la préparation à l'état de siccité de la propeptone leucocytaire paraissent affaiblir fortement son pouvoir immunisant.

L'action du suc gastrique sur la matière protéique semble être beaucoup plus profonde. Dès le début de la peptonisation, les changements sont tels que les premiers termes ont déjà perdu toute action immunisante.

A côté des précipitations très nettes, dont l'ensemble vient d'être ainsi résumé, il s'est produit dans un certain nombre de cas, après mélange des sérums provenant d'animaux injectés des différentes propeptones avec les solutions de ces substances, des troubles non spécifiques, se résolvant tardivement en quelques flocons ténus, dont la signification semble être toute différente. Pendant la préparation des albumoses, leur solution séjourna longtemps au bain-marie et fut évaporée jusqu'à siccité complète ou presque complète.

Dans ces conditions se produisent à la longue, au contact de l'air, des oxydations ou d'autres phénomènes chimiques

qui ont pour résultat l'insolubilisation d'une partie des produits. Il est assez probable que c'est à ces dysalbumoses existant à l'état de traces dans les diverses solutions qu'il faut rapporter les troubles très légers et non spécifiques dont il vient d'être question.

Les lapins *a*, *a'* et A ont reçu, en même temps que la globuline, la propeptone leucocytaire non altérée de celle-ci, et cependant leur sérum laisse parfaitement limpides les diverses solutions de propeptone, précisément parce que la solution qui leur fut injectée ne contient pas de ces dysalbumoses.

On peut donc résumer comme suit les données principales de ces observations :

Les propeptones leucocytaire et pancréatique se séparent nettement de la propeptone pepsique par les transformations tardives qu'elles provoquent dans les humeurs des lapins auxquels on les administre par voie sous-cutanée.

La propeptone pepsique dérivée d'une globuline est complètement inactive au point de vue de la production d'une antiglobuline.

Au contraire, l'injection sous-cutanée des propeptones leucocytaire et pancréatique issues de la même globuline aboutit à la formation de l'antiglobuline.

La propeptone leucocytaire semble plus active à cet égard que la propeptone pancréatique (1).

---

(1) La différence de degré constatée entre la propeptone leucocytaire et la propeptone pancréatique tient peut-être à ce que la première était constituée uniquement d'albumoses primaires, tandis que la seconde était un mélange d'albumoses primaires et secondaires.

Procédé nouveau applicable à l'étude des substances à action vaso-motrice et à la détermination de la durée totale de la circulation; par le Dr P. Nolf.

Le procédé qui est exposé dans cette note fut employé en vue d'une démonstration bien déterminée, celle de l'action vaso-dilatatrice directe de la propeptone sur la paroi vasculaire. Mais comme il semble pouvoir être d'application plus générale, son exposé et l'application qu'on en fit à l'étude de la propeptone font l'objet d'une note séparée.

Les deux expériences qui sont à la base de ce nouveau moyen d'étude des substances à action vaso-motrice seront décrites avec plus de détail dans un travail que publiera prochainement M. le Dr Van de Kerckove, sur le rétablissement de la pression artérielle dans un organe dont la principale artère a été liée. Elles furent d'ailleurs déjà faites par divers physiologistes en vue de l'étude des nerfs vaso-moteurs (Chauveau, François Franck, Morat) (1).

Elles seront exposées ici succinctement : On lie les deux artères crurales d'un chien à leur entrée dans le membre inférieur. On met les bouts périphériques (situés sous la ligature) en rapport chacun avec un manomètre à mercure. Un troisième manomètre destiné à mesurer la pression artérielle dans la circulation générale est mis en

---

1) Morat et Doyon, *Traité de physiologie.*

communication avec le bout central (situé au-dessus de la ligature) d'une des artères crurales. Il pourrait tout aussi bien être relié à une autre grosse artère du corps, la carotide par exemple.

Par ces trois manomètres, on est renseigné d'une part sur la pression artérielle générale, d'autre part sur la pression artérielle régnant dans chacune des deux pattes anémiées.

Cette dernière n'est pas aussi faible qu'on pourrait se l'imaginer ; elle a d'ailleurs une tendance naturelle à remonter, et au bout de peu de temps (une demi-heure à une heure après la ligature), elle peut monter à 6 à 8 centimètres de mercure et même au delà. On y voit très bien les pulsations artérielles et les ondulations de la pression artérielle.

Ce fait indique qu'il existe des vaisseaux collatéraux importants provenant d'autres branches de l'iliaque dont l'apport est suffisant, au bout d'un certain temps, pour compenser dans une forte mesure le défaut d'irrigation par la crurale.

La première expérience consiste à couper le nerf crural et le nerf sciatique à leur entrée dans le membre d'une des deux pattes d'un chien ainsi préparé. On prive ainsi le membre de la plupart de ses fibres vaso-constrictives et l'on obtient, au moment de la double section, une chute de pression artérielle dans la patte énervée.

Au contraire, l'excitation du nerf sciatique amène une hausse de pression considérable.

On peut conclure de là que toute dilatation atteignant en même temps tous les vaisseaux d'un membre ainsi préparé, tant les voies d'arrivée (collatérales) que celles

d'écoulement, produit une chute de la pression artérielle du membre, tandis qu'une constriction amènera l'effet opposé. Ce résultat se comprend très bien, si l'on songe à l'importance des voies d'écoulement comparée à celle des voies d'arrivée du sang dans une patte dont l'artère principale vient d'être liée.

Mais si, au lieu de porter l'excitation vaso-motrice sur les vaisseaux du membre énervé seul, on produit par l'un ou l'autre moyen une excitation vive du centre vaso-moteur général (anémie du bulbe, excitation d'un nerf sensible), on observera que la pression artérielle dans la patte énervée monte comme la pression générale, mais plus faiblement qu'elle, tandis que dans la patte pourvue de ses nerfs, la hausse est beaucoup plus considérable et dépasse même habituellement celle que l'on constate dans la pression générale.

Cette double expérience nous fournit un double réactif pour l'étude des actions vaso-motrices. Pour étudier celles qui ont leur origine dans les centres nerveux, il nous faudra nous adresser à un chien dont une patte est énervée; pour analyser celles dont le siège est la paroi vasculaire elle-même, l'animal possédera intacts les nerfs de ses deux membres inférieurs.

Veut-on savoir si la hausse de pression provoquée par une substance injectée dans le torrent circulatoire est due à un resserrement général des vaisseaux artériels provoqué par l'excitation du centre vaso-constricteur général, et non à une action sur le cœur, la masse du sang ou la distribution de cette masse, il suffit de l'injecter dans une veine de l'animal à patte énervée. Si la hausse artérielle constatée dans la patte pourvue de ses nerfs est franchement supérieure à celle du membre énervé et sur-

tout si elle dépasse la hausse générale, c'est qu'il y a vaso-constriction généralisée d'origine centrale.

Le contraire pour une diminution du tonus du centre vaso-moteur général.

S'agit-il, au contraire, d'une substance dont on soupçonne une action sur la paroi vasculaire elle-même, d'un agent vaso-moteur périphérique, on recourt à l'animal dont les deux pattes sont pourvues de leurs nerfs. Chez un tel chien, toute vaso-constriction localisée à tous les vaisseaux d'une patte produit une hausse limitée au manomètre indiquant la pression artérielle de cette patte, toute dilatation ainsi limitée provoque une chute. Il faudrait donc, pour être sûr qu'une substance possède une influence certaine sur les parois vasculaires, pouvoir la faire agir sur les vaisseaux d'une des pattes exclusivement (tant vaisseaux afférents qu'efférents). Suivant que l'influence serait excitante ou paralysante, on aurait une hausse ou une baisse limitée au seul manomètre de cette patte. Ainsi conçue, l'expérience est impossible. Mais on peut s'arranger de façon à faire agir le produit examiné sur les vaisseaux d'une des pattes avant qu'il n'influence les autres territoires de la grande circulation. Le moyen est simple : l'animal étant pourvu de ses deux manomètres indiquant la pression artérielle des pattes et d'un troisième manomètre en relation avec le bout central d'une des crurales, on introduit dans le bout central de l'autre crurale une petite canule en verre droite, rattachée par un petit tube de caoutchouc à la seringue chargée de la solution à injecter.

Il faut éviter les bulles d'air. Puis, pendant que les pressions s'inscrivent au rouleau enregistreur, on pousse l'injection dans l'artère iliaque en ayant soin d'injecter

régulièrement et lentement, surtout s'il s'agit d'un petit chien (1).

Quel est le sort de la solution injectée? Elle pénètre dans l'artère iliaque immédiatement en amont de la ligature, c'est-à-dire à l'endroit où prennent naissance les collatérales qui suppléent à la crurale. Elle s'engouffre dans les collatérales, passe d'abord dans la patte, arrive dans les veines de celle-ci et ne se mélange qu'ultérieurement au sang des autres organes, se dilue fortement et se distribue ainsi diluée dans tout l'organisme. De sorte que l'action spécifique sur la paroi vasculaire a pu s'exercer en tout premier lieu sur les vaisseaux de la patte injectée et s'y exercer avec plus d'intensité que partout ailleurs, en raison de la concentration beaucoup plus forte du produit actif en cet endroit que dans les autres parties de l'appareil circulatoire.

La circulation de la substance à travers le membre produit, si elle est réellement active, l'effet de l'excitation ou de la section des nerfs vasculaires.

Supposons une substance paralysante, et voyons l'évolution des tracés manométriques. Immédiatement après l'injection, la pression dans la patte injectée tombe, tandis que rien ne s'observe aux deux autres manomètres.

---

(1) L'injection ne doit pas être faite trop vivement :

1° Pour que le liquide ne pénètre pas en trop grande abondance dans l'artère iliaque, d'où il ne pourrait s'écouler assez vite par les collatérales et d'où il déborderait en refluant dans l'artère iliaque de l'autre côté;

2° Pour que la pression supplémentaire résultant de l'injection ne masque pas les changements de pression résultant de l'action de la substance sur les vaisseaux de la patte injectée.

Seulement quelques secondes plus tard, si la dose injectée est suffisante, ceux-ci sont aussi influencés, tous deux se mettent également à descendre, mais la chute dans la seconde patte n'est jamais aussi considérable que dans la première.

Encore une fois, si au lieu d'exercer une action déprimante directe sur la contractilité vasculaire, la substance examinée en avait été l'excitant, les phénomènes observés se fussent opérés dans le même ordre, mais en sens inverse.

De sorte que, par un procédé simple, d'exécution rapide, ne nécessitant aucun instrument de maniement difficile, on peut arriver à savoir tôt et sûrement si une substance possède une action sur les centres vaso-moteurs ou sur l'appareil moteur périphérique.

En réalité, ce procédé fut imaginé pour analyser l'action vaso-motrice de la propeptone injectée dans les vaisseaux.

Des expériences nombreuses de Thompson ont démontré que la chute de pression consécutive à l'injection intraveineuse de propeptone est due à l'action paralysante de ce produit sur la paroi vasculaire. La méthode employée par l'auteur anglais pour faire cette démonstration consistait habituellement à produire une constriction vasculaire généralisée ou locale par l'irritation électrique de la moelle dorsale sectionnée ou de certains nerfs vaso-moteurs et à injecter simultanément la propeptone. Malgré la continuation de l'excitation, la pression tombait. Un autre moyen consistait à faire avant et après l'injection une même excitation électrique et à constater après l'injection la complète inertie vasculaire ou sa contractilité moins forte.

Cette action périphérique de la propeptone sur la paroi vasculaire est très intéressante par son intensité, par sa fugacité et aussi par la circonstance spéciale que c'est moins la quantité absolue de propeptone injectée que la rapidité d'administration qui importe au point de vue de l'effet, tant sur la paroi vasculaire que sur la coagulation du sang.

Il y a lieu de se demander aussi si elle n'est pas à rapprocher de l'action lymphagogue énergique exercée par la propeptone, action lymphagogue que Starling explique par une altération de la perméabilité des vaisseaux du foie.

Pour ces motifs, il était intéressant de reprendre avec une nouvelle méthode les recherches de Thompson, afin de vérifier ses résultats intéressants et de mettre en pleine évidence que c'est bien par une action sur la paroi vasculaire et non sur l'appareil nerveux vasomoteur que la propeptone produit la chute de pression artérielle.

Le procédé opératoire qui fut employé dans ce but a été exposé plus haut, il est inutile d'y revenir.

Les animaux employés furent des chiens de grandeurs diverses. Les sujets de forte taille sont naturellement préférables.

L'anesthésie était obtenue par la morphine (1 centigramme par kilogramme) et le chloroforme.

La propeptone employée fut celle de Grübler ou la peptone de Witte dissoute en concentration de 10 °/₀, ou mieux de 20 °/₀, dans de l'eau salée à 0.5 °/₀. La dose administrée habituellement fut de 0gr,20 par kilogramme.

Les figures 1 et 2 donnent le résultat habituel et très

net de ces expériences. L'examen des figures est trop démonstratif pour qu'il soit nécessaire d'en donner des commentaires.

Il suffira de dire que la pression tombe toujours plus vite et plus profondément (dans l'expérience I, la chute s'est faite lentement et s'accentua fortement plus loin dans les parties non représentées du graphique) dans la patte injectée. Tout en s'y relevant proportionnellement plus vite que dans l'autre, elle reste longtemps à un niveau inférieur. Ces faits s'expliquent très facilement par l'atteinte plus profonde des vaisseaux de ce membre irrigués par une solution beaucoup plus concentrée du produit actif.

La figure 2 présente une particularité intéressante à un autre point de vue. On y remarque, immédiatement après la chute parallèle de la pression générale et de la pression dans la patte non injectée, un relèvement de la courbe manométrique de cette dernière, relèvement très visible aussi, quoique moins accentué, dans l'autre patte, à peine appréciable dans la circulation générale.

D'après l'exposé de la méthode fait au début de cette note, il ne peut exister de doute sur la nature de cette hausse. Elle ne peut s'expliquer que grâce à une vaso-constriction généralisée. On a vu que toute vaso-constriction généralisée s'indique habituellement plus fortement dans un membre à nerfs intacts que dans la circulation générale. Il existe ici un motif de plus pour exagérer cette différence, c'est la susceptibilité moindre des vaisseaux des membres à l'action de la propeptone. Dans la patte injectée, la hausse est moindre, parce que la paroi vasculaire elle-même est paralysée davantage.

Le fait est intéressant parce qu'il démontre péremp-

toirement qu'au moment où la pression artérielle générale est arrivée au plus bas de son déclin, il peut exister une forte excitation du centre vaso-moteur général. Cette constatation est importante au point de vue de l'explication des changements de la pression dans les vaisseaux pulmonaires après l'injection intraveineuse de propeptone (1).

L'évolution très nette et très régulière des courbes que l'on obtient après l'injection de solutions concentrées de propeptone dans l'artère crurale est de nature à faire espérer qu'elle pourrait être utilisée peut-être à l'étude d'une question, d'intérêt assez spécial d'ailleurs, celle de la durée totale de la circulation.

Il y a environ trois quarts de siècle que Hering (1826) proposait, pour faire directement cette mesure, le procédé perfectionné plus tard par Vierordt, qui consiste à injecter une solution de ferrocyanure de potassium, ou mieux de sodium (Hermann), dans le bout central d'une veine et à mesurer le temps nécessaire à l'apparition du sel dans le bout périphérique du même vaisseau. Hering, en proposant cette méthode, entendait par *durée totale* de la circulation, le temps qu'une particule de sang met pour revenir à son point de départ, après avoir parcouru le double cycle vasculaire.

Vierordt avait déjà fait observer que la valeur expérimentale ne représente pas la durée totale vraie, mais la durée minima de ce parcours. Seulement, il en déduisait, par le calcul, la durée moyenne. Mais le coefficient de

---

(1) P. Nolf, *Action des injections intraveineuses de propeptone sur la pression dans l'artère et la veine pulmonaires.* (Mém. de l'Acad. roy. de Belgique [Classe des sciences], 1902.)

correction qu'il introduit à cet effet est arbitraire et ne repose sur aucune donnée expérimentale. C'est de la durée moyenne ainsi calculée que Vierordt a déduit le débit ventriculaire.

Il est certain que la connaissance exacte de la vitesse maxima des particules de liquide en circulation dans un tube capillaire, de section circulaire, permet de calculer la vitesse moyenne des particules et aussi le débit du tube.

Le calcul et l'expérience directe ont donné à von Kries (1) des résultats concordants; tous deux assignent à la vitesse moyenne la moitié de la valeur de la vitesse maxima. On pourrait songer à faire usage de cette relation pour déterminer la durée totale moyenne de la circulation et indirectement la valeur du débit du cœur. Les expériences de Vierordt ont démontré qu'il importe assez peu que l'injection soit faite et le sang recueilli dans une veine rapprochée ou éloignée du cœur, la durée expérimentale, c'est-à-dire minima, étant sensiblement égale dans les deux cas.

Ce résultat s'explique par la vitesse beaucoup plus grande du sang dans les gros vaisseaux, vitesse dépassant tellement celle du sang traversant un territoire capillaire, que c'est presque seule la durée de traversée de ce dernier qui importe. D'autre part, les mêmes chiffres indiquent aussi que d'un territoire capillaire à l'autre, les durées de traversée sont peu différentes.

Mais von Kries met lui-même en garde contre une

---

(1) VON KRIES, *Ueber das Verhältniss der maximalen zu der mittleren Geschwindigkeit bei dem Strömen von Flüssigkeiten in Röhren* (CARL LUDWIG'S BEITRÄGE ZUR PHYSIOLOGIE, 1887).

série de facteurs qui, en réalité, agissent tous dans le même sens, qui tendent tous à diminuer le rapport existant entre la vitesse moyenne et la vitesse maxima. Si donc on pouvait reporter à l'organisme les résultats obtenus dans les appareils de physique, on devrait conclure que la valeur de la durée moyenne de circulation est comprise entre deux limites, dont l'une est la durée minima et l'autre le double de celle-ci.

Mais à côté des différences que nous connaissons, il doit en exister d'autres qui rendent cette assimilation impossible. Les déterminations directes ou indirectes du débit ventriculaire faites chez plusieurs animaux, par différents procédés (1) (Tigerstedt, Stolnikow, Gréhant et Quinquaud, Zuntz), donnent toutes des valeurs qui sont beaucoup plus faibles que celles que l'on déduit des chiffres de Vierordt. C'est ainsi que pour le débit systolique ramené au poids d'un kilogramme d'animal, Tigerstedt trouve en moyenne, chez le lapin, par une méthode directe, 0.00027, tandis que la valeur déduite des expériences de Vierordt s'élève à 0.00283, plus de dix fois plus élevée.

De même que l'on peut déduire théoriquement le débit ventriculaire de la durée moyenne de la circulation, de même on peut, en partant du débit déterminé directement, calculer inversement la durée moyenne. Cette valeur, d'après les expériences de Tigerstedt, s'élevait à 60.9 secondes, d'après Vierordt à 7.46 secondes. Elle représente le temps nécessaire pour qu'une masse de sang égale

(1) TIGERSTEDT, *Lehrbuch der Physiologie des Kreislaufes*. Leipzig, 1893.

à la masse de sang totale de l'organisme passe par une des sections de l'appareil circulatoire. La valeur de Tigerstedt est donc environ huit fois plus considérable que celle de Vierordt. D'après la théorie, ou d'après les résultats obtenus dans une circulation dans des tubes de verre, la première ne pourrait même pas être double de la seconde, puisque celle-ci n'est déjà plus la vitesse maximale et a déjà subi une première correction.

Si les résultats des deux auteurs sont exacts, il faudrait conclure qu'il n'existe aucun rapport entre le débit systolique et la durée moyenne de la circulation. Et l'on devrait admettre, d'autre part, ce fait assez paradoxal, que chez le lapin certaines particules du sang peuvent faire huit fois le tour complet de l'appareil circulatoire pendant le temps nécessaire pour qu'une masse égale à la masse totale du sang passe par l'aorte.

En résumé, la science posséderait deux méthodes complètement distinctes l'une de l'autre.

La première, celle de Hering-Vierordt, donne directement la durée minima d'une circulation complète.

La seconde, basée sur la détermination du débit systolique, indique le temps nécessaire pour qu'une masse égale à la masse totale du sang passe par une section de l'appareil circulatoire.

Mais ni l'une ni l'autre ne serait en état de fournir directement ou indirectement une détermination ou même une évaluation de la durée moyenne de la circulation.

Cependant, les données des autres auteurs ne s'écartent pas autant des résultats de Vierordt que celles de Tigerstedt. Ainsi, d'après des recherches de Zuntz, chez le cheval, le débit ventriculaire par seconde fut trouvé éga'

à 0.00122 du poids du corps, tandis que Vierordt l'évalue à 0.00258, valeur double seulement. Pour le chien, la même valeur est 0.00157 dans une expérience de Zuntz, de 0.00453 dans une de Vierordt.

D'après Stolnikow, le débit systolique maximum du chien évalué en fraction de poids du corps s'élève à 0.00160, le débit systolique minimum à 0.00032, donnant ainsi comme valeur moyenne 0.00096, tandis que Vierordt l'évalue à 0.00283.

Ici les écarts sont moins considérables, les valeurs de Vierordt étant seulement deux ou trois fois plus fortes que celles des autres auteurs.

Dès lors, on est en droit de se demander si le désaccord est aussi réel qu'apparent et ne provient pas des causes d'erreur résultant des méthodes elles-mêmes.

Dans ces conditions, il devient intéressant de reprendre la même question par le plus grand nombre possible de procédés et de méthodes, de manière à assurer un contrôle réciproque de leurs données.

A ce point de vue, l'expérience d'injection de la propeptone dans l'artère crurale, quoique fournissant des résultats entachés eux-mêmes d'erreur, pourrait peut-être apporter une contribution utile.

Quand, après l'injection de la solution de propeptone dans l'artère crurale, on constate une chute manométrique locale, on est ainsi prévenu de l'arrivée du liquide dans les artérioles et les capillaires artériels de la jambe.

Plus tard, quand à son tour le manomètre indiquant la pression artérielle générale se met à baisser, c'est que le produit est arrivé aux artérioles et capillaires artériels des divers districts de la grande circulation. Entre les deux étapes s'étend précisément le double cycle vasculaire, et

l'intervalle séparant le début des chutes mesure la durée minima du parcours.

Ainsi limitée, l'expérience pourrait fournir un contrôle des recherches de Hering. Mais elle resterait aussi passible des mêmes objections de principe. La portée est plus étendue.

Les chutes de pression provoquées par la propeptone ne sont pas instantanées; entre leur début et leur fin s'écoule un nombre de secondes assez notable. Étant donné le mode d'action de la propeptone, son action paralysante périphérique, on peut admettre que la chute de pression débute au moment où le produit atteint l'origine des premières artérioles et s'accuse à mesure qu'il s'engage dans un plus grand nombre de celles-ci et plus avant dans chacune d'elles. La chute est complète quand le liquide actif est arrivé à l'origine des veinules. Les expériences de Vierordt ont démontré que la plus grande partie du temps requis par une circulation complète est employée à la traversée des vaisseaux de faible calibre. Il est donc probable que lors de l'injection de la propeptone dans une artère crurale, le produit disparaît rapidement de l'artère, s'engage à peu près en même temps dans les artérioles du membre entier et parvient également à l'origine des veinules sensiblement au même moment.

Or ce moment correspond au point le plus déclive de la ligne de chute manométrique. On peut donc admettre que c'est à partir de ce moment que, charriée par le sang veineux, la propeptone va venir se distribuer dans la circulation générale. Et quand, après avoir traversé le poumon, elle sera arrivée aux différents districts artériels de la grande circulation, on verra se produire une

nouvelle chute manométrique complètement analogue à la première, mais plus longue et plus profonde.

Si l'on envisage que cet abaissement considérable de la pression générale s'effectue par une paralysie directe de la paroi vasculaire, on sera tenté d'admettre qu'elle ne pourra être complète que lorsque la paroi des artérioles de la circulation générale aura été imprégnée complètement, non par les premières portions forcément diluées du sang peptoné, mais par la masse de celui-ci. Et le temps qui sépare la fin de la première chute manométrique de la fin de la seconde doit, semble-t-il, se rapprocher beaucoup de la durée moyenne de la circulation.

Cependant, il existe un facteur non cité jusqu'ici, dont l'intervention pourrait modifier les résultats : la période latente de la paralysie par la propeptone, l'intervalle de temps séparant la pénétration du produit dans la paroi vasculaire et le relâchement de celle-ci. Si cette période latente était exactement la même des deux côtés, dans la patte et dans la circulation générale, on pourrait la négliger. Mais on sait que les vaisseaux de la patte sont parmi les moins sensibles. Il y a donc lieu de croire que pour une concentration identique de solution, leur période latente sera plus longue que celle de la moyenne des vaisseaux de la grande circulation.

Mais il ne faut pas oublier que c'est la solution presque pure qui circule dans la patte injectée, et, dès lors, il y a probablement compensation et même surcompensation, ce qui aurait pour résultat d'exagérer légèrement la valeur de la durée moyenne de circulation ainsi déterminée.

L'examen des graphiques prouve d'ailleurs que, dans les conditions de l'expérience, la chute de pression dans la patte suit à très court intervalle le début de l'injection.

La période latente est donc forcément très courte dans le membre inférieur.

Dans la circulation générale, la concentration de la propeptone est beaucoup moins considérable, mais la sensibilité de la plupart des vaisseaux est plus marquée. Quelques-uns d'entre eux seulement, et ce sont précisément ceux des membres, ne se paralysent cependant que tardivement.

C'est pourquoi la fin de la deuxième chute est habituellement beaucoup moins nette que celle de la première (1).

Après une descente brusque et courte, le tracé manométrique s'infléchit en oblique très inclinée qui atteint, après plusieurs minutes seulement, son minimum. Pour beaucoup de tracés, il y a impossibilité complète de déterminer même approximativement le second point de repère. Mais il n'en est heureusement pas toujours ainsi. C'est là une question de susceptibilité individuelle et aussi d'importance de dose injectée et de concentration (il serait à conseiller d'utiliser une concentration de 20 %) (2).

Souvent le tracé dans la patte pourvue de ses nerfs donne, à cet égard, des renseignements plus précis que le tracé de la pression artérielle générale.

Si l'on s'en rapporte aux figures accompagnant cette

---

(1) Il y a peut-être lieu aussi de faire la part d'une parésie secondaire du centre vaso-moteur général dans l'exagération de la chute de pression générale provoquée initialement par la seule action de la propeptone sur la paroi vasculaire.

(2) Il est utile aussi, afin d'éviter une action trop vive de la propeptone sur les centres respiratoire et vaso-moteur, de diminuer la sensibilité de ceux-ci par l'administration préalable de morphine (à la dose de 1 centigramme par kilogramme).

note, on verra que, chez le chien I, il y a environ vingt-deux secondes d'intervalle entre les débuts des chutes manométriques, c'est-à-dire comme durée minima de circulation, et environ trente-sept secondes entre les terminaisons approximatives de ces chutes, c'est-à-dire comme durée moyenne de circulation. En admettant comme poids de la masse du sang la treizième partie du poids du corps, on aura (le chien pesant $22^{\text{kilogr}},5$) $1^{\text{kilogr}},730$ de sang déplacés en trente-huit secondes; ce qui donne, pour le débit ventriculaire par seconde, $\frac{1730}{38 \times 22500}$, et, exprimée en fraction du poids du corps, la valeur 0.00202.

Chez le chien de la figure 2, on compte environ vingt-trois secondes pour la durée minima, et trente-sept secondes pour la durée moyenne, ce qui ferait (le chien pesant 24 kilogrammes) un débit ventriculaire par seconde de 0.00208. Ici la terminaison de la première chute a été fixée un peu arbitrairement.

Quoi qu'il en soit, on voit que les valeurs obtenues par cette méthode sont intermédiaires entre celle de Zuntz (0.00157) et celle de Vierordt (0.00453).

Rapportées à l'homme de 70 kilogrammes, elles donneraient un débit systolique variant de 118 à 121 grammes, valeurs supérieures à celles fournies par les méthodes directes.

Si l'on se reporte aux conditions de l'expérience, on prendra ces chiffres de débit systolique plutôt comme maxima que comme minima, d'abord parce que l'action dilatante de la propeptone aura pour effet d'accélérer la vitesse de circulation, augmentant ainsi le débit systolique; ensuite, quoique cela paraisse peu probable, parce que la dilatation complète des artérioles est peut-être obtenue avant que la grosse masse de la propeptone n'arrive à elles.

Il serait d'ailleurs nécessaire, pour bien apprécier les résultats donnés par cette méthode, de multiplier les expériences en se mettant dans les conditions les plus favorables. Celles dont le résultat fut exposé plus haut avaient été instituées dans un autre but, et ce n'est qu'ultérieurement qu'on songea à les utiliser en vue d'une mesure de la durée de la circulation.

Un essai intéressant consisterait à combiner leurs résultats avec ceux que produirait une substance à action vaso-constrictive périphérique, l'extrait de capsules surrénales par exemple, et à établir une moyenne entre les deux. On aurait grande chance d'obtenir ainsi des chiffres se rapprochant beaucoup de la valeur réelle.

COMITÉ SECRET.

La Classe se constitue en comité secret pour s'occuper de l'adoption de candidatures nouvelles pour les élections aux places vacantes.

OUVRAGES PRÉSENTÉS.

Lagrange (*Ch.*). Sur l'infiniment petit absolu. A propos d'un article récent sur l'atome dans la géométrie. Paris, 1902; in-8° (3 p.).

Lancaster (*Alb.*). Le mois de mai. I. Mai 1902. — II. Le mois de mai à Bruxelles. — III. Les refroidissements périodiques de mai. Bruxelles, 1902; in-8° (36 p.).

— Un intéressant phénomène. Les refroidissements du milieu de juin depuis vingt ans. Bruxelles, 1902; extr. in-8° (6 p.).

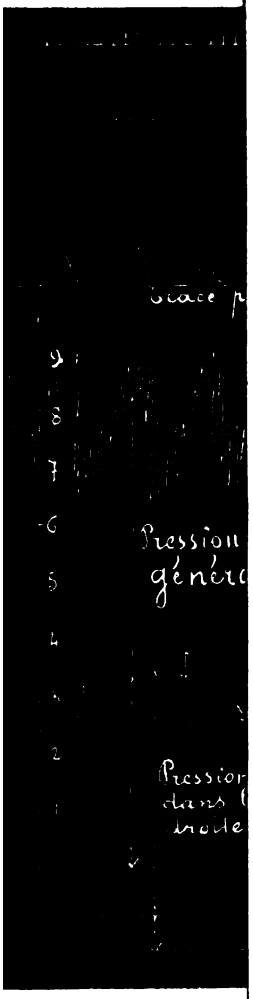


Fig. 1. — C
Pneumogra
Manomètre
artérielle gén
(pression art
Injection à
tone de Grüb
Temps en

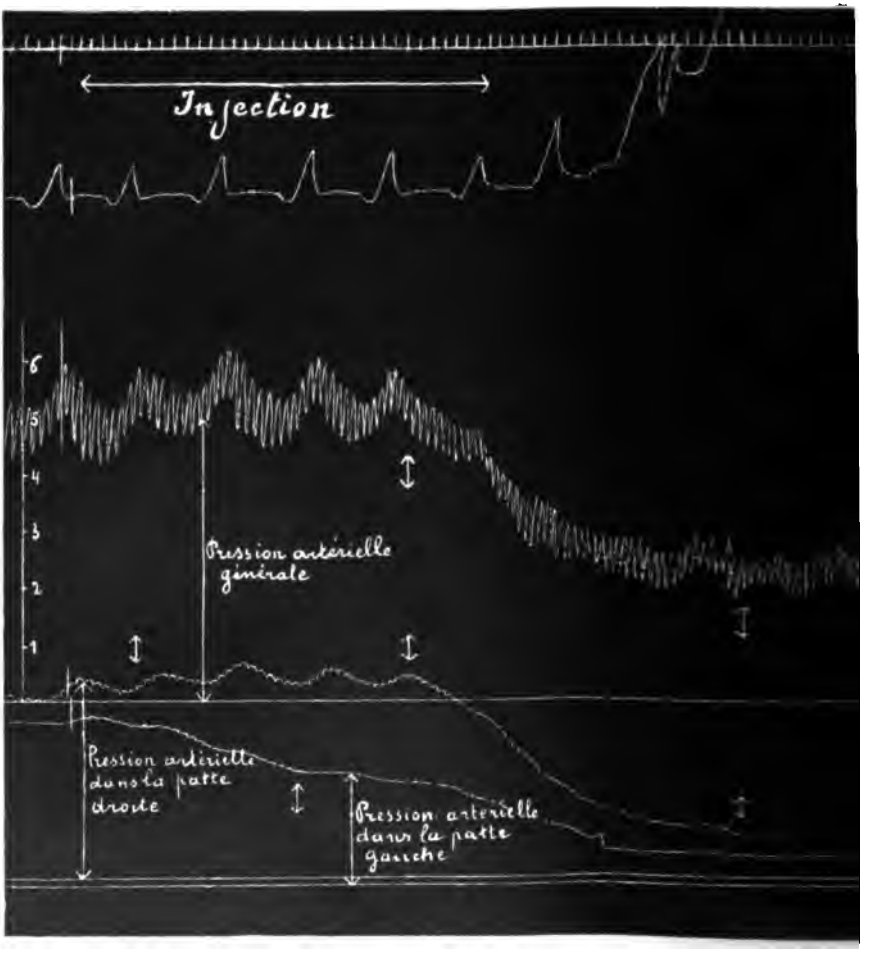


Fig. 2. — Chien de 24 kilogrammes, 0gr,24 de morphine.
Pneumographe de Knoll à la base du thorax.
Manomètres à mercure en communication avec le bout central de la crurale droite (pression artérielle générale) et avec le bout périphérique des cru-

rales droite et gauche (pression artérielle dans les pattes droite et gauche).

Injection à la seringue de 40 centimètres cubes de solution à 10 % de Propeptone de Gröbler dans le bout central de la crurale gauche.

Temps en secondes. Échelle manométrique en centimètres.

Mansion (*P.*). Le centenaire d'Abel (4-7 septembre 1902). Bruxelles, 1902; extr. in-8° (8 p.).

Neuberg (*Joseph*). Cours d'algèbre supérieure. Liége, 1902; in-8° (279 p.).

De Meulemeester (*Émile*). Fog-signal Edem. Bruxelles, 1902; in-8° (10 p. et 7 pl.).

Brachet (*A.*). Recherches sur l'ontogenèse des Amphibiens urodèles et anoures (Siredon pisciformis, Rana temporaria). Liége, 1902; extr. in-8° (243 p. et 7 pl.).

Solvay (*Ernest*). Note sur les formules d'introduction à l'Énergétique physio- et psycho-sociologique. Bruxelles, 1902; in-8° (55 p.).

Van der Stricht (*O.*). Les « pseudo-chromosomes » dans l'oocyte de chauve-souris. Montpellier, 1902; extr. in-8° (8 p.).

— Le spermatozoïde dans l'œuf de chauve-souris (V. noctula). Iéna, 1902; in-8° (6 p.).

Doudou (*Ernest*). Compte rendu des explorations faites par MM. Martel, Van den Broeck, etc., dans les cavernes et les abîmes des environs d'Engis. 1902; extr. in-8° (4 p.).

— Résumé d'une note sur des sources ferrugineuses et incrustantes et sur les « trous qui fument » du ravin d'Aigremont. Bruxelles, 1902; extr. in-8° (2 p.).

Ministère des Finances et des Travaux publics. Administration des Ponts et Chaussées. Port d'Ostende. Diagrammes des variations du niveau de la mer. 1901.

Ministère de l'Industrie et du Travail. Carte géologique de la Belgique au 40,000°, feuilles : Denterghem-Deynze, Gheluvelt-Moorseele, Courtrai-Harlebeke, Braine-le-Comte-Feluy, Limbourg-Hestreux-Brandehaeg, Rœulx-Seneffe, Namur-Champion, Andenne-Couthuin, Malonne-Naninne, Gesves-Ohey, Roisin-Erquenne, Vielsalm-Hauvegnez, Bovigny-Bého, Libin-Bras, Habay-la-Neuve-Arlon.

— Bibliographia geologica, par Michel Mourlon et G. Simoens. Série *A*, Publications antérieures à 1896, tome IV. Série *B*, Travaux parus à partir de 1896, tome V. 1902, 2 volumes; in-8°.

—

ALLEMAGNE ET AUTRICHE-HONGRIE.

Hellmann (*Dr. G.*). Regenkarte der Provinzen Schleswig-Holstein und Hannover sowie von Oldenburg, Braunschweig, Hamburg, Bremen und Lübeck. Mit erläutern .en Text und Tabellen. Berlin, 1902; in-8° (44 p. et 1 carte).

Herein (*Jan*) et *Matiegka* (*J.*). Tycho Brahe. Prague, 1902; in-8° (33 p., fig. et portraits).

DÜRKHEIM. *Naturwissenschaftlicn Verein*. Pollichia, nos 15-17, 1902.

MAGDEBOURG *Naturwissenschaftlicher Verein*. Jahresbericht und Abhandlungen, 1900-1902.

COLMAR. *Société d'histoire naturelle*. Bulletin, 1901-1902.

VIENNE. *K. und K. militär-geographisches Institut*. Arbe - ten, Band XVIII. 1902; in-4°.

—

AMÉRIQUE.

Jones (*Lynds*). Winterstudies of birds in Lorain County, Ohio. Oberlin, 1902; in-8° (24 p.).

Herrera (*A. L.*). Le protoplasma de métaphosphate de chaux. Mexico, 1902; extr. in-8° (12 p.).

COLOMBUS. *Ohio State University*. 31. annual report, 1901.

WASHINGTON. *U. S. geological Survey*. The geology and mineral resources of a portion of the Copper River district, Alaska (Frank Charles Schrader). 1901.

— Reconnaissances in the Capo Nome and Norton Bay regions, in 1900. 1901.

— 21st annual reports, part 2, 3, 4, 5 and 7. In-4°.

— *Coast and geodesic Survey*. Annual report, 1900. In-4°.

— *Smithsonian Institution*. Report of the National Museum, 1900.

BALTIMORE. *Maryland geological Survey*. Reports, vol. IV. 1902.

MEXICO. *Observatorio meteorologico*. Informe rinde al

secretario de fomento sobre las observaciones del eclipse total del sol de 28 de Mayo de 1900-1901 ; 2 vol. in-8°.

DAVENPORT. *Academy of sciences*. Proceedings, vol. VIII, 1901.

LA PLATA. *Revista*, tome X, 1902.

NEW YORK. *Mathematical Society*. Transactions, vol. I, and II. 1900-1901.

MANILA. *Philippine Weather Bureau*. Report of the Director 1901-1902 : The climate of Baguio. In-4°.

—

GRANDE-BRETAGNE ET COLONIES BRITANNIQUES.

LONDRES. *Institution of civil engineers*. Proceedings, vol. CXLIX, 1902.

— *Royal Society*. Philosophical transactions, vol. 194, 197 and 198. In-4°.

GLASGOW. *Royal philosophical Society*. Proceedings, vol. XXXIII, 1901-1902.

BRISBANE. *Royal geographical Society*. Journal, vol. XVII, 1902.

SUNDERLAND. *West Hendon-House Observatory*. Publications, n° 2, by T. W. Blackhouse. 1902; in-4°.

OTTOWA. *Department of Marine and Fisheries*. Report of the meteorological Service of Canada for 1899. In-4°.

WELLINGTON. *New Zealand Institute*. Transactions and proceedings, vol. XXXIV. 1902.

LE CAP. *Geological Commission*. Annual report, 1900.

CALCUTTA. *Meteorological Department*. Rainfal of India, 1901.

—

ITALIE.

Piolti (Gius.). Pirosseniti, glaucofanite, egloci ti ed anfiboliti dei dintorni di mocchie (Val de Susa). Turin, 1902; extr. in-8° (8 p.).

Comes (O.). Chronographical table for Tobaccio in Europa,

Africa, America, Asia, Oceania. Naples, 1900; 5 feuilles in-plano.

Stiattesi (*Raffaello*). Spoglio delle osservazioni sismiche dall' agosto 1901 al 31 luglio 1902. Mugello, 1902; in-8° (73 p.).

Legge (*A. di*) et *Prosperi* (*A.*). Sul diametro solare. Rome, 1899; in-4° (18 p.).

— Osservazioni del diametro orizontale del sole fatte nel R. Osservatorio del Campidoglio (1896-1900). Rome, 1902; in-4° (7 p.).

Legge (*A. di*). Sopra alcuni metodi di combinazione delle osservazioni. Rome, 1902; in-8° (14 p.).

Legge (*A. di*) et *Giacomelli* (*F.*). Catalogo di declinazioni medie pel 1900, 0 de 1419 stelle, comprese nell' emisfero nord. Rome, 1902; in-4° (41 p.).

NAPLES. *Zoologische Station*. Zoologischer Jahresbericht für 1901.

—

PAYS DIVERS.

Lorentz (*H.-A.*). La théorie élémentaire du phénomène de Zeeman. Réponse à une objection de M. Poincaré. La Haye, 1902; extr. in-8° (21 p.).

Fokker (*Dr. A.-P.*). Versuch einer neuen Bakterienlehre. La Haye, 1902; in-8° (50 p., 2 pl.).

STOCKHOLM. *Institut royal géologique*. Publications, séries *Aa*, nos 115 et 117; *Ac*, 1-4, 6; *Ba* 6; *Bb*, 9; *C*, 172, 180, 183-192; *Ca*, 1 et 2.

GOTHEMBOURG. *Kongl. Vetenskaps- och Vitterhets-Samhälle*. Handlingar, IV, 1901.

SAN FERNANDO. *Almanaque nautico*, para el año 1904.

A SA MAJESTÉ

LÉOPOLD II, ROI DES BELGES

SIRE,

L'attentat criminel dont Votre Majesté a failli être victime le jour où, entourée de la Famille Royale, Elle venait de rendre un solennel hommage à la mémoire de deux Reines vénérées, a provoqué au sein de l'Académie royale de Belgique la plus douloureuse émotion et suscité chez tous ses membres des sentiments de vive et profonde indignation.

Cet événement nous a donné la pleine conscience de l'affection qui nous unit à notre Souverain, de notre reconnaissance pour les insignes services qu'Il a rendus au pays, de notre

admiration pour les œuvres grandioses qu'Il a réalisées en vue d'assurer et d'accroître la prospérité présente et future de la Nation.

L'Académie fait les vœux les plus ardents pour la conservation d'une vie si précieuse et si chère.

Nous sommes, avec le plus profond respect, Sire, de Votre Majesté,

les très humbles et très respectueux serviteurs.

Le Secrétaire perpétuel,
CHEV. EDM. MARCHAL.

Le Président de l'Académie,
ÉD. VAN BENEDEN.

Bruxelles, le 16 novembre 1902.

ACADÉMIE ROYALE DE BELGIQUE

BULLETIN

DE LA

CLASSE DES SCIENCES

1902. — N° 12.

CLASSE DES SCIENCES.

Séance du 6 décembre 1902.

M. Éd. Van Beneden, directeur, président de l'Académie.

M. le chevalier Edm. Marchal, secrétaire perpétuel.

Sont présents : MM. Paul Mansion, *vice-directeur;* G. Dewalque, C. Malaise, F. Folie, J. De Tilly, Ch. Van Bambeke, Alfr. Gilkinet, G. Van der Mensbrugghe, W. Spring, M. Mourlon, P. De Heen, C. Le Paige, F. Terby, J. Deruyts, Léon Fredericq, J. Neuberg, A. Lancaster, A.-F. Renard, L. Errera, Julien Fraipont, *membres;* A. Jorissen, Maurice Delacre et Paul Pelseneer, *correspondants.*

MM. Henry et Lagrange écrivent pour motiver leur absence.

M. le Président, devant l'assemblée debout, fait savoir que, conjointement avec M. le Secrétaire perpétuel, il a envoyé une adresse au Roi au sujet de l'attentat criminel auquel Sa Majesté a échappé le 15 novembre dernier.

CORRESPONDANCE.

—

« Bien que l'arrêté royal n'ait pas encore paru, dit M. Van Beneden, je me crois autorisé — les journaux en ayant déjà parlé — à féliciter chaleureusement M. Charles Van Bambeke, au sujet du prix décennal des sciences zoologiques qui vient de lui être décerné.

Il rappelle en même temps la brillante carrière scientifique de M. Ch. Van Bambeke qui, comme plus d'un savant, est un autodidacte dans la science qu'il illustre par ses travaux. Je suis donc heureux, en cette circonstance, termine M. Éd. Van Beneden, d'être l'organe de l'Académie, en raison de l'estime et de l'amitié que je professe pour notre excellent confrère, pour le féliciter cordialement. »

— Applaudissements unanimes et vifs remerciements de M. Ch. Van Bambeke.

M. Van Beneden adresse ensuite les félicitations de la Classe à M. Henry, promu commandeur, et à M. Malaise, promu officier dans l'Ordre de Léopold.

— Le Gouvernement de Bombay offre à l'Académie le volume Ier des Publications de l'Observatoire Maharaja Takhtasingji Poona. Ce volume porte pour titre : *Report on the total solar eclipse of January 21-22 1898,* as observed at Jeur, in Western India; by Kavasji Dadabhai Naegamvala, director of the Observatory. Bombay, 1902, in-4°.

— Remerciements.

La Classe accepte le dépôt dans les archives de l'Académie d'un pli cacheté de M. Jean Chalon, docteur en sciences naturelles, à Namur.

— Hommages d'ouvrages :

1° *Sur une triple alliance naturelle* (2e partie); par M. Van der Mensbrugghe. Discours prononcé comme recteur à l'ouverture des cours de l'année académique 1902-1903, de l'Université de Gand;

2° A. *Sur l'utilité d'une classe spéciale des sciences physiques et naturelles, après la rhétorique;* B. *La réforme des programmes de l'enseignement moyen;* par P. Mansion;

3° *O prima incercare asupra lucrarilor astronomice din Romania pana la finele scrolulice al* XIX, *Teaschita istorica a lucrarilor astronomice in Romania; astronomul capitaneaum;* par Stéphan Hepiter, directeur de l'Observatoire de Bucarest (présenté par M. Lancaster);

4° *Le Musée de Bruxelles et les iguanodons de Bernissart;* par le baron Oct. van Ertborn;

5° *Les fourmis du Sahara. — Edmond de Selys Longchamps. — Odonates d'Algérie. — L'Okapi. — L'origine des siphonophores;* par Aug. Lameere;

6° *Pour la langue internationale;* par L. Couturat;

7° A. *Nouvelles observations relatives au gisement des iguanodons de Bernissart* (note sommaire en deux parties); par M. Van den Broeck, suivies d'un extrait du *Compte rendu d'excursion dans les dépôts bernissartiens du nord de la Haine;* par J. Cornet; B. *Les coupes du gisement de Bernissart*, etc. — *Le wealdien du Bas-Boulonnais et le wealdien de Bernissart*, etc.; par M. Van den Broeck (2 brochures présentées par M. Van Beneden);

8° *Carte au 50,000e (1re section) de l'Itinéraire de la mission scientifique du Ka-Tanga;* par le capitaine commandant Lemaire (offert au nom de l'auteur par M. Renard).

— Remerciements.

— Travaux manuscrits renvoyés à l'examen :

1° *Mémoire sur la théorie des parallèles;* par Charles Michaux, géomètre à Jambes. — Commissaires : MM. De Tilly et Mansion;

2° *Contribution à l'étude de la synthèse du benzène;* par Louis Gesché. — Commissaires : MM. Delacre et Henry;

3° *Contribution à l'étude du bromure d'uranyle;* par M. Oechsner de Coninck. — Commissaire : M. Spring;

4° *Observations des Léonides à Boitsfort en 1902;* par M. Fiévez. — Commissaire : M. Terby;

5° *Sur une extension de la formule de Stirling;* par J. Beaupain. — Commissaires : MM. J. Deruyts et Mansion.

Manifestation Jules Gosselet
à l'occasion de son cinquantenaire de professorat.

Le 21 novembre 1902 a eu lieu à Lille, à la Faculté des sciences, sous la présidence du recteur, M. Margottin, la célébration du cinquantenaire de professorat de M. Jules Gosselet, doyen de la Faculté et associé de la Classe des sciences de notre Académie.

Y assistèrent comme délégués de la Classe : MM. Malaise et Mourlon.

Voici le discours qui a été prononcé par M. Malaise :

CHER ET ÉMINENT CONFRÈRE,

« La Classe des sciences de l'Académie royale de Belgique s'associe de tout cœur à la Manifestation dont vous êtes l'objet en ce moment.

» Par vos mémoires géologiques si remarquables, vous avez conquis une bien grande place dans le monde savant, mais ce qui intéresse principalement l'Académie dont je suis en ce moment l'organe, c'est que depuis plus de cinquante années, la plupart de vos travaux se rapportent à la Belgique.

» Après avoir apporté d'importantes modifications aux interprétations de notre géologue André Dumont, dont vous avez toujours été un fervent admirateur, vous avez donné une nouvelle impulsion à la géologie de notre pays, en montrant ce qu'il y aura toujours à faire et à observer.

» Vos beaux travaux sur la géologie ont eu un magnifique couronnement dans votre splendide et magistral ouvrage : *L'Ardenne.*

» La Classe des sciences de l'Académie royale de Belgique, qui est fière de vous compter parmi ses associés, est heureuse de vous présenter aujourd'hui ses plus sympathiques témoignages d'admiration. »

M. Malaise ajoute que la souscription ouverte pour offrir à M. le professeur J. Gosselet un objet d'art a produit la somme de 10,000 francs.

M. Gosselet a décidé de consacrer l'intérêt que produira cette somme à constituer un prix de géologie.

ÉLECTIONS.

La Classe renouvelle le mandat de MM. Brialmont, Crépin, De Tilly, Lancaster et Mourlon, comme membres de sa Commission spéciale des finances pour 1903.

RAPPORTS.

Il est donné lecture des rapports suivants :

1° De M. Dupont sur une communication de M. Ernest Doudou : *Les origines de la légende des Nutons.* — Dépôt aux archives.

2° De M. J. De Tilly sur une lettre de M. Pedro Sandrez, de Madrid, relative à *l'Équilibre des forces.* — Dépôt aux archives.

3° De MM. J. Deruyts et Mansion sur une note de M. J. Beaupain : *Sur une extension de la formule de Stirling.* — Impression au *Bulletin.*

Prix de Selys Lonchamps pour le meilleur mémoire sur l'assainissement et le repeuplement des rivières en Belgique (1).

Rapport de M. Alf. Gilkinet.

« En 1884, feu M. le baron Edmond de Selys Longchamps mettait généreusement à la disposition de la Classe des sciences de l'Académie une somme de *trois mille francs*, destinée à récompenser l'auteur d'un mémoire répondant d'une manière satisfaisante aux questions suivantes :

1° *Quelles sont les matières spéciales aux principales industries qui, en se mélangeant avec les eaux des petites rivières, les rendent incompatibles avec l'existence des poissons, et impropres à l'alimentation publique aussi bien qu'au bétail;*

2° *Une liste des rivières de Belgique qui, actuellement, sont dépeuplées par cet état de choses, avec l'indication des industries spéciales à chacune de ces rivières, et la liste des poissons comestibles qui y vivaient avant l'établissement de ces usines;*

3° *La recherche et l'indication des moyens pratiques de purifier les eaux à la sortie des fabriques pour les rendre compatibles avec la vie du poisson sans compromettre l'industrie, en combinant les ressources que peuvent offrir la construction de bassins de décantation, de filtrage, enfin l'emploi des agents chimiques;*

4° *Des expériences séparées sur les matières qui, dans chaque industrie spéciale, causent la mort des poissons, et*

---

(1) Voir *Bulletin*, 3e série, tome III, p. 462; IV, 2, 292; XIV, 402; XVI, 660, 686, 694, 750; XVII, 126.

sur le degré de résistance que chaque espèce de poissons comestibles peut offrir à la destruction.

Aucun des mémoires présentés ne réunit les conditions voulues pour être couronné sans restriction. Toutefois la Classe accordait une médaille de la valeur de *cinq cents francs* au mémoire portant pour épigraphe : *Travail et Persévérance*, et une médaille d'or de la valeur de *mille francs* au travail écrit en allemand et portant la devise : *Trutta*.

Ce dernier répondait spécialement aux paragraphes 1 et 4 de la question posée; il possédait une réelle valeur et renfermait de nombreuses recherches originales concernant la physiologie des poissons.

Invité par M. le baron de Selys à compléter son travail, l'auteur, le Dr Weigelt, de Berlin, après de nombreuses retouches et des additions qui triplent la longueur du mémoire, a fait parvenir aux héritiers de M. de Selys le travail dont la traduction française est soumise au jugement de l'Académie. Hâtons-nous de dire que, sous sa nouvelle forme, il a acquis une importance incontestable et qu'il traite les différentes questions mises au concours d'une façon aussi complète qu'il est possible de le faire actuellement.

La première partie du travail représente le mémoire primitif de l'auteur, modifié, complété et remis au courant de la science actuelle. Il est consacré à l'étude de l'action, sur les poissons, de différentes substances toxiques. Cette partie a été analysée dans mon rapport de l'année 1887. Elle est absolument originale.

Dans un second paragraphe, l'auteur étudie l'action des *eaux résiduaires* provenant du lavage des appartements, des lessives, des cuisines, etc. Ce chapitre, qui

n'avait été qu'effleuré dans le mémoire original, est complété par une revue critique de la littérature et par l'exposé d'expériences relatives à l'action de différents acides organiques, des eaux de rouissage du lin, des sels ferreux, ferriques, de zinc, de cuivre, de nombreuses matières colorantes de la série aromatique. L'auteur mentionne également les maladies dues au refroidissement de l'eau, d'après les expériences récentes de Hofer, enfin, quelques maladies épidémiques fréquentes des poissons; il appelle l'attention des experts chargés de déterminer le degré de nocivité d'une eau sur ces maladies qui peuvent, dans certains cas, constituer un facteur important de l'expertise.

CHAPITRE II.

Quelles sont les matières spéciales aux principales industries qui, en se mélangeant avec les eaux des petites rivières, les rendent incompatibles avec l'existence des poissons?

Cette question, qui n'avait été traitée que d'une manière très sommaire dans le mémoire original, a reçu des développements considérables dans la rédaction définitive : elle occupe 220 pages manuscrites.

L'auteur examine, comme question préalable, la composition naturelle des eaux : *Quels éléments naturels existent dans nos cours d'eaux; quelle action exercent-ils sur la vie du poisson, par opposition à celle que nous voyons se produire dans nos cours d'eau, comme conséquence de notre civilisation?*

Cette étude est en effet nécessaire, car telle substance qui, à première vue, peut être considérée comme une

impureté de l'eau, peut au contraire lui être utile et constituer une *substance nutritive* pour les organismes inférieurs, bactéries, algues, dont se nourrissent les animalcules qui servent à l'alimentation des poissons. La constitution du lit et des rives des cours d'eau, la présence ou l'absence de certaines plantes et même les lois sur la pêche, qui, en fixant un minimum de taille, autorisent la capture de tous les poissons dépassant ce minimum, par conséquent, des sujets adultes les plus propres à la reproduction, tous ces facteurs sont examinés par l'auteur du mémoire.

Vient ensuite l'examen des produits déversés dans les rivières par les différentes industries suivantes : mines, salines, eaux de lavage du charbon, eaux de houillères, eaux des mines produisant les différents métaux; — eaux des grandes industries chimiques, des ateliers de galvanisation, fabriques de matières colorantes du goudron, usines à gaz, travail du bois, pâte, papeteries; — industries textiles, teintureries, tanneries et fabriques de colle, industrie des graisses et des huiles; — sucreries, fabriques d'amidon, distilleries, brasseries, laiteries, fromageries, conserves alimentaires, etc. L'auteur reproduit un grand nombre d'analyses de ces eaux résiduaires.

Il s'occupe ensuite des produits du nettoiement des villes : des déjections humaines et de celles des animaux domestiques, des eaux de lavage des rues et des maisons, des balayures des rues et des déchets des marchés et autres, des cendres, puis il nous donne l'analyse de nombreuses eaux de villes d'Allemagne, après purification par les procédés les plus généralement admis aujourd'hui. Toute cette partie du mémoire contient également des séries d'analyses très instructives, puisées aux meilleures sources.

CHAPITRE III.

Il est consacré à la *recherche et l'indication des moyens pratiques de purifier les eaux à la sortie des fabriques, pour les rendre compatibles avec la vie des poissons, sans compromettre l'industrie, en combinant les ressources que peuvent offrir la construction de bassins de décantation, le filtrage, enfin l'emploi des agents chimiques.*

L'auteur trouve la question trop générale; il reproduit ici les observations préliminaires de son premier mémoire que j'ai fait connaître dans mon précédent rapport. Il examine les substances qui peuvent, sans danger, être déversées dans les rivières, il émet d'abord des considérations générales sur l'épuration, et nous fait ensuite connaître les appareils et les procédés qui actuellement fournissent les meilleurs résultats : clarification par bassins, filtration, épuration chimique au moyen de substances peu coûteuses; cette partie du travail, importante au point de vue pratique, est accompagnée de planches figurant les principaux appareils d'épuration. L'auteur consacre également un paragraphe à l'épuration électrique et à l'épuration biologique, c'est-à-dire à celle qui réside dans l'action des bactéries, à la purification par l'épandage.

L'auteur traite également l'auto-épuration et, à ce propos, passe en revue les organismes végétaux et animaux qui collaborent à l'œuvre d'épuration; de nombreuses figures illustrent cette partie du travail, qui n'est pas la moins intéressante.

S'il entendait se borner à répondre à la question posée par l'Académie, l'auteur pouvait terminer ici son

mémoire; il a jugé bon, et il faut l'en féliciter, de compléter son travail par l'addition de quelques chapitres que nous allons signaler brièvement.

Le premier a trait à l'intervention des pouvoirs publics dans la réglementation des cours d'eau. A l'instigation de la Commission scientifique de la Société allemande des pêcheries, l'auteur avait élaboré, en collaboration avec le Dr Hulwa, de Breslau, et le professeur Saare, de Berlin, un projet de réglementation dont la publication, ainsi que l'on devait s'y attendre, provoqua de nombreuses critiques de la part des intéressés. Ce projet, remanié et imprimé, fut de nouveau soumis aux spécialistes. C'est en tenant compte, dans la mesure du possible, des objections présentées que l'auteur élabore un projet de réglementation concernant l'élimination des impuretés dans les cours d'eau. Venant d'un spécialiste aussi compétent que le Dr Weigelt, soumis à deux reprises à la critique allemande, ce projet mérite d'attirer l'attention des pouvoirs publics en notre pays; chaque article proposé par le Dr Weigelt y est discuté et commenté, de façon que la portée exacte en soit parfaitement fixée; l'auteur examine également le rôle que l'État et les industriels intéressés doivent remplir pour aider à la solution désirée. Déjà l'*Association pour la défense des intérêts de l'industrie chimique en Allemagne* est entrée dans la voie préconisée par le Dr Weigelt et a nommé ce dernier son *Conseil scientifique* pour les questions relatives aux eaux résiduaires.

« Ce qui est possible en Allemagne », dit l'auteur, « peut être réalisé également dans d'autres pays. Toutes » les nations, la Belgique comprise, ont, à l'exemple de » l'Allemagne, créé des stations agricoles expérimen-

» tales. Pourquoi donc la voie dans laquelle est entrée
» l'Allemagne pour améliorer ses cours d'eau ne serait-
» elle pas aussi suivie par la Belgique. »

Un appendice d'une centaine de pages donne les règles à suivre : 1° pour prélever les échantillons et étudier les eaux résiduaires; 2° pour analyser ces échantillons; 3° pour l'examen biologique; 4° pour l'examen bactériologique. Cette partie, bien que ne mentionnant que des réactions connues, est intéressante par l'application qui en est faite à l'analyse des eaux polluées; elle constitue en réalité un traité complet d'examen de ces eaux.

La très courte analyse que je viens de faire du mémoire du Dr Weigelt suffit à peine pour en montrer l'importance. Autour de ses recherches biologiques originales, l'auteur a groupé toutes les découvertes les plus récentes sur le même sujet. Mais son mémoire est surtout important au point de vue pratique. Il constitue le traité le plus complet sur la matière qu'il soit possible de rédiger dans l'état actuel de la science et, en même temps, un manuel indispensable à tous ceux qui s'occupent de l'épuration des eaux. La grande compétence du Dr Weigelt, les positions officielles qu'il occupe, le désignaient tout particulièrement à l'accomplissement d'un pareil travail.

L'Académie ne peut que s'honorer en l'insérant dans ses publications.

Je pense toutefois que, en raison de l'intérêt général que présente le mémoire, en ce moment surtout où les questions d'épuration des eaux sont à l'ordre du jour en Belgique, l'Académie devrait solliciter du Gouvernement un crédit spécial pour son impression; 130 figures et

plans nécessaires à l'éclaircissement du texte accompagnent le travail et, naturellement, augmenteront les frais de la publication. Il serait regrettable que, faute de fonds, ce mémoire, d'une utilité incontestable, fût relégué dans les cartons jusqu'à l'époque, fort éloignée encore, où les conditions matérielles de la Classe lui permettraient de voir le jour. » — Adopté.

—

Le travail des glandes et la formation de la lymphe. Contribution à l'étude de la sécrétine; par le Dr Falloise, assistant à l'Université de Liége.

Rapport de M. Masius, premier commissaire.

« Des opinions diverses sont émises sur la formation de la lymphe; tandis que Ludwig considère la lymphe comme provenant d'une simple filtration des éléments du plasma sanguin à travers les parois des capillaires, Heidenhain soutient qu'elle est le produit d'une sécrétion des cellules endothéliales des vaisseaux capillaires.

La théorie de Heidenhain n'est pas admise par Cohnstein et Starling, qui se prononcent, au contraire, en faveur de la théorie physico-chimique de Ludwig. Et, d'après des travaux récents de Osher et de Barbera, la lymphe serait plutôt le résultat du travail des cellules glandulaires, sa formation serait en rapport avec l'activité des glandes.

La question de la production de la lymphe est donc encore très discutée.

Le Dr Falloise, dans son travail, cherche à élucider

le rôle des glandes dans la formation de la lymphe. Après avoir résumé les recherches d'Osher et de Barbera et fait ressortir les critiques qu'elles ont suscitées, l'auteur expose, avec tous les détails voulus, ses propres expériences entreprises sur ce point si intéressant de physiologie. Une substance appelée sécrétine est injectée par une veine dans la circulation. La sécrétine, découverte par Bayliss et Starling, est un extrait aqueux, au contact de l'HCl, de la muqueuse intestinale, qui contient de plus des albumoses et des sels biliaires. L'extrait aqueux de la dernière portion de l'iléon ne renferme que ces derniers produits; M. Falloise constate que l'injection de la sécrétine dans la circulation provoque rapidement une abondante sécrétion du suc pancréatique en même temps qu'un écoulement considérable de la lymphe et de la bile. Il démontre que l'augmentation du débit de la lymphe a sa source dans le foie et qu'elle ne peut pas être attribuée à la sécrétine, car l'extrait aqueux de la dernière portion de l'iléon est tout aussi lymphagogue, mais qu'elle est due surtout aux albumoses contenues dans les extraits.

L'auteur a pu préparer, grâce à un procédé indiqué par Bayliss et Starling, un extrait alcoolique de l'intestin grêle qui conserve les propriétés de la sécrétine, mais ne contient plus d'albumoses ni de sels biliaires. L'injection de cet extrait dans la circulation est bientôt suivie d'une abondante sécrétion du pancréas et du foie, alors que l'écoulement de la lymphe n'est nullement modifié. C'est bien la sécrétine qui agit sur le foie et le pancréas, car l'introduction dans le sang d'un extrait alcoolique de la dernière portion de l'iléon n'a pas d'action ni sur le pancréas ni sur le foie.

M. Falloise montre enfin que l'injection dans le duodénum d'une solution de HCl augmente la sécrétion de la bile et du suc pancréatique; au contact de l'HCl, les cellules de la muqueuse de l'intestin grêle ont formé de la sécrétine qui, amenée par la voie sanguine au foie et au pancréas, active considérablement les fonctions de ces glandes. Cette suractivité de ces deux organes n'entraîne aucune modification dans l'écoulement de la lymphe.

Les résultats obtenus par le Dr Falloise sont des plus intéressants, et les expériences, très variées et nombreuses, sur lesquelles ils sont établis ne prêtent à aucune critique. Aussi, je propose à la Classe de décider l'impression de cet important mémoire, avec les graphiques y annexés, dans le *Bulletin* de la séance. »

M. Fredericq déclare se rallier aux conclusions du rapport de M. Masius.

Ces conclusions sont adoptées par la Classe.

—

Respiration périodique et courbes vaso-motrices chez le chien propeptoné; par le Dr P. Nolf.

Rapport de M. Léon Fredericq, premier commissaire.

« M. Nolf signale dans les injections intravasculaires de propeptone un moyen nouveau et facile pour faire apparaître sur le tracé de la pression sanguine des courbes périodiques de troisième ordre. Ces courbes ont

le même rythme que celui de la respiration dite périodique.

Je propose l'impression de la courte et intéressante note de M. Nolf dans le *Bulletin* de la séance. »

M. Masius se rallie aux conclusions du premier rapporteur. — Adopté.

—

Contribution à l'étude de l'immunité propeptonique;
par le Dr P. Nolf.

Rapport de M. Léon Fredericq, premier commissaire.

« L'immunité propeptonique du chien a été expliquée de deux manières différentes :

Fano l'attribue à l'épuisement de la réserve de la substance anticoagulante (antithrombine) que sécrète l'organisme en réponse à la première injection.

D'autres auteurs, parmi lesquels récemment Spiro et Ellinger, croient à la formation dans l'organisme d'un produit antagoniste qui s'opposerait à l'action de l'antithrombine.

Pour résoudre la question, M. Nolf saigne à blanc des chiens placés en immunité propeptonique et remplace leur sang par celui d'un chien normal. Ces animaux conservent leur immunité.

Dans d'autres expériences, il fait l'opération inverse, substitue au sang d'un animal normal celui d'un autre animal doué d'immunité. Après ce traitement, le premier chien est aussi sensible à la propeptone que s'il n'avait subi aucune préparation.

Enfin, il met en circulation croisée pendant cinq minutes deux animaux de même taille dont l'un est en immunité.

Après cette opération, qui a pour but de mélanger complètement le sang des deux chiens, celui qui avait été vacciné a conservé toute sa résistance, l'autre n'a rien perdu de sa susceptibilité.

La conclusion de M. Nolf, c'est que l'immunité propeptonique habituelle, celle que l'on confère par l'injection rapide d'une dose moyenne, doit s'expliquer par la théorie de l'épuisement.

Au cours de ces recherches, l'auteur eut l'occasion de faire des observations complémentaires touchant l'évolution des leucocytes chez l'animal propeptoné, le sort de la propeptone injectée, l'action des injections lentes, etc.

Ces résultats rectifient ou complètent les notions antérieures que l'on possédait sur ces points. Ils pourront contribuer à constituer le fond d'observations, sur lesquelles devra s'édifier plus tard la théorie complète de l'action de la propeptone sur l'organisme des mammifères.

J'ai l'honneur de proposer l'insertion du travail de M. Nolf dans le *Bulletin* de la séance. »

M. Masius déclare se rallier aux conclusions du premier rapporteur.

Ces conclusions sont adoptées par la Classe.

—

Contribution à l'étude du bromure d'uranyle;
par W. Oechsner de Coninck.

Rapport de M. W. Spring.

« M. le professeur W. Oechsner de Coninck poursuit ses recherches sur les combinaisons de l'*uranyle;* il nous fait connaître, aujourd'hui, les réactions de ce corps avec l'eau, les bases et un certain nombre de sels.

J'ai l'honneur de proposer à la Classe l'insertion de cette note dans le *Bulletin* de la séance. » — Adopté.

—

Observations des Léonides à Boitsfort en 1902;
par M. Ch. Fiévez.

Rapport de M. Terby.

« J'ai l'honneur de proposer à la Classe l'impression de la petite notice de M. Fiévez. Une grande incertitude règne actuellement sur le sort des étoiles filantes du 14 novembre; attendue en 1899, la grande apparition a fait complètement défaut. M. Fiévez a constaté un certain nombre de météores en 1901, et ses résultats de cette époque ont été insérés dans le *Bulletin* de l'Académie.

L'apparition des Léonides semble d'ailleurs avoir été assez brillante l'année dernière en Amérique. La note de M. Fiévez présentée aujourd'hui a le mérite de contenir les résultats qui ont pu être obtenus en Belgique en 1902, malgré l'état généralement défavorable du ciel et l'éclat de la lune. Dans l'incertitude où se trouve la question, ces résultats, bien qu'ils soient en partie négatifs, méritent d'être enregistrés. » — Impression au *Bulletin*.

COMMUNICATIONS ET LECTURES.

Sur la transparence des milieux troubles aux rayons X; par W. Spring, membre de l'Académie.

On sait que les milieux troubles, formés de particules si fines qu'elles ne se déposent plus par le repos, agissent d'une manière particulière sur les rayons lumineux qui les pénètrent. Ils réfléchissent ou éteignent, en très grande partie, les rayons de courte longueur d'onde, tandis qu'ils laissent entrer jusqu'à une certaine profondeur les rayons jaunes ou rouges. De tels milieux s'illuminent en blanc bleuâtre dans la région d'entrée de la lumière solaire ou de la lumière électrique, et en jaune orangé ou, finalement, en rouge, à une distance suffisamment grande de la source lumineuse. La lumière transmise par le trouble est également jaune, orangé ou rouge, suivant l'épaisseur du milieu.

L'examen photographique de la lumière qui a traversé un milieu trouble, montre que celui-ci est, pour ainsi dire, *opaque* aux rayons actiniques. On peut donc dire qu'un milieu trouble fait un partage entre les rayons des extrémités du spectre; il laisse passer les uns et non les autres.

Je me suis proposé de vérifier si les milieux troubles exercent aussi une action sur les rayons X. Le point de départ de cet essai se trouve dans cette circonstance que l'on n'est pas encore entièrement d'accord sur la nature de ces rayons. Plusieurs physiciens les regardent comme

de la *lumière*, c'est-à-dire comme dus à des vibrations transversales extrêmement courtes; d'autres ont supposé qu'ils étaient le résultat de vibrations longitudinales du milieu éthéré; d'autres, enfin, n'ont pas été éloignés de les rattacher à la conception moderne de l'électricité.

Il pouvait paraître que si ces rayons subissaient une absorption plus ou moins grande dans un milieu trouble, c'est que leur nature se rapprocherait plutôt de celle de la lumière.

Je n'ignore pas que l'on peut objecter à cette manière de voir que les rayons X n'ayant pas la propriété de se réfléchir et de se réfracter dans les conditions ordinaires, on ne doit pas s'attendre à ce qu'un milieu trouble soit un obstacle pour eux. Il y a lieu de remarquer, cependant, que la lumière ne se comporte pas toujours non plus, dans un milieu trouble, comme la théorie le demande. Un milieu tenant des particules très petites en suspension ne devrait pas laisser passer de la lumière en ligne droite (1), il devrait *diffuser* la lumière au point d'altérer les contours des objets que l'on chercherait à voir par transparence. En fait, il en est autrement; aussi a-t-on regardé les formules de l'optique comme ne s'appliquant pas aux cas où le milieu trouble est formé de particules très petites. Cela étant, il n'est pas sans raison de s'assurer si les milieux troubles très fins ne se comporteraient pas d'une manière particulière vis-à-vis des rayons X. Une autre circonstance, au surplus, justifiait la vérification dont il est question. Rœntgen avait observé que les poudres des corps solides laissaient passer les rayons X, tandis que O. Zoth (2) dit qu'une poudre serait en réalité

(1) Voir Clausius, *Annales de Poggendorf*, t. LXXIV, pp. 161-188.
(2) *Wiedemann Annalen*, t. LVIII, pp. 344 et suiv.

un peu moins transparente qu'un solide compact de même matière et de même épaisseur. Il se pouvait, alors, qu'en faisant usage de troubles extrêmement fins, les conditions fussent plus favorables à une observation positive.

Enfin les travaux de A. Sella et G. Majorana (1) ont montré que les rayons X sont nettement réfléchis par des lames métalliques, contrairement à ce qu'on avait annoncé d'abord.

J'ajouterai même que la solution du problème posé peut être d'une certaine utilité pour une question spéciale de la géophysique. On s'est demandé si le soleil nous envoie des rayons X et même si l'éclair en émet. La réponse a été négative. Mais on reconnaîtra que celle-ci ne peut avoir une valeur absolue que s'il est établi que l'air, qui est un milieu trouble, n'est pas un obstacle au passage des rayons X.

Voici comment j'ai cru pouvoir répondre à la question.

Quatre liquides troubles, ou solutions colloïdales, ont servi aux observations :

1° De l'eau troublée par quelques gouttes d'une solution de mastic dans l'alcool; elle contenait 0.0145 % de mastic;

2° De l'eau troublée par un précipité de soufre (2) obtenu par la réaction de l'acide sulfureux et de l'acide sulfhydrique; le liquide contenait environ 0.4 % de soufre libre et en outre une certaine quantité d'acide tétrathionique;

---

(1) *Rendiconti Lincei :* (5) pp. 116-118.

(2) Le soufre a été choisi parce que, d'après E. Sehrwald (*Naturw. Rundschau*, XI, p. 503; 1896), cet élément serait assez opaque aux rayons X.

3° Une solution colloïdale d'or, obtenue par la pulvérisation de l'or sous l'eau, à l'aide de l'arc voltaïque, d'après la méthode de Bredig; elle contenait 0gr,0374 d'or par 100 centimètres cubes;

4° Une solution colloïdale de platine, obtenue aussi par voie électrique; elle renfermait 0.0344 °/₀ de métal.

J'ai comparé chaque fois la transparence d'une couche d'une épaisseur donnée du milieu trouble aux rayons X, avec celle d'une égale épaisseur d'eau pure. Pour tenir compte, d'autre part, de l'opacité propre de la substance troublante, ce qui était nécessaire surtout dans le cas de l'emploi de l'or et du platine, j'ai étalé sur la paroi *de bout* de l'auge dans laquelle se trouvait l'eau pure, une quantité de matière *compacte* égale à celle qui se trouvait à l'état colloïdal dans le volume employé. A cette fin, il suffit d'évaporer un volume de solution colloïdale égal à celui qui sera en service et d'appliquer le résidu encore humide sur la face de l'auge, pour le laisser finalement se dessécher sur place. A l'aide d'un corps dur, on rétablit la compacité dans le cas de l'or, du platine et même du soufre; pour le mastic, il suffit de laisser tomber quelques gouttes d'alcool sur la substance et d'évaporer ensuite le liquide.

Les auges étaient en verre; elles avaient 36 centimètres de long, 6 de large et 7 de profondeur. Les parois des bouts, toutefois, n'étaient pas en verre, mais en mica, afin que les rayons X les traversassent plus facilement.

Sous cette épaisseur de 36 centimètres, les quatre liquides troubles ne laissaient passer aucun rayon actinique, ainsi qu'un essai photographique l'a prouvé.

L'auge contenant le liquide trouble et l'auge *témoin* contenant l'eau pure avec le complément de substance compacte ont été placées parallèlement, l'une à côté de

l'autre, entre l'ampoule qui donnait les rayons X et une lame épaisse de plomb dans laquelle se trouvait pratiquée une fenêtre. Les rayons X traversaient, de la sorte, les deux anges suivant leur axe pour passer par la fenêtre. Sur celle-ci se trouvait appliquée la plaque photographique protégée en dehors de la partie utile, en sus de sa couverture de papier noir, par une boîte de plomb pour la défendre contre tout effet latéral.

La longueur de l'étincelle de la bobine d'induction était de 9 centimètres. La durée de chaque essai a été de trente minutes.

Dans ces conditions, on pouvait se renseigner sur la transparence ou l'opacité des milieux troubles aux rayons X, parce que tout était égal pour le milieu à examiner aussi bien que pour celui qui devait servir d'élément de comparaison.

Le résultat peut s'exprimer en un mot : il a été *négatif* dans tous les cas. Les milieux troubles employés, bien que formés, hormis un, de substances que l'on savait être opaques aux rayons X sous une certaine épaisseur, ont laissé passer ceux-ci ni plus ni moins facilement que l'eau claire, munie d'une pellicule de substance compacte. Le trouble de mastic seul a permis de constater, peut-être, une différence de transparence, mais dans un sens opposé à celui qu'on aurait pu penser. Les trois essais qui ont été faits ont donné *une ombre un peu moins forte* sous le trouble que sous l'eau claire, comme si le milieu trouble avait été *plus transparent*. Je crois devoir mentionner le fait, puisqu'il s'est marqué, mais il se peut qu'il soit accidentel, la différence d'intensité des ombres n'ayant pas permis de se prononcer certainement.

On peut conclure de ces résultats négatifs que les

rayons X ne se modifient pas dans leur passage à travers un milieu trouble; leur action sur la plaque photographique, au moins, ne diminue pas. L'explication que l'on a cru pouvoir donner de leur propriété actinique quand on a dit qu'ils se transformaient probablement en rayons actiniques dans la plaque photographique, ne peut, en aucun cas, signifier que la plaque agirait comme un milieu trouble.

Liége. Institut de chimie générale.
Novembre 1902.

Sur une extension de la formule de Stirling; par J. Beaupain, docteur ès-sciences physiques et mathématiques, ingénieur principal au Corps des mines.

Dans le tome XLI du journal *Mathematische Annalen,* l'illustre Hermite a donné une formule qui permet d'obtenir l'expression de la quantité

$$\log \Gamma(a + \xi)\,\Gamma(a + 1 - \xi),$$

où l'on suppose ξ compris entre zéro et l'unité, lorsque a est un grand nombre. Il retrouve ainsi, par une nouvelle voie, dans les cas particuliers de $\xi = 0$ et $\xi = \frac{1}{2}$, les séries avec leur terme complémentaire :

$$\log \Gamma(a) = (a - \tfrac{1}{2}) \log a - a + \tfrac{1}{2} \log 2\pi$$
$$+ \sum (-1)^{n-1} \frac{B_{2n-1}}{2n(2n-1)} \frac{1}{a^{2n-1}},$$

$$\log \Gamma(a + \tfrac{1}{2}) = a \log a - a + \tfrac{1}{2} \log 2\pi$$
$$+ \sum (-1)^{n-1} \frac{(2^{2n-1} - 1)\, B_{2n-1}}{2n(2n-1)} \frac{1}{(2a)^{2n-1}},$$

découvertes par Stirling et par Gauss, où B_1, B_3, B_5, ... désignent les nombres de Bernoulli $\frac{1}{6}$, $\frac{1}{30}$, $\frac{1}{42}$, ...

Je suis parvenu à un résultat beaucoup plus général. En ce moment, d'impérieux devoirs administratifs m'obligent à ajourner le développement de mon analyse. Ces formules, que je crois nouvelles, me paraissant dignes d'intérêt, j'ai l'honneur de les soumettre à l'Académie en la priant d'ordonner l'insertion de cette note dans son *Bulletin* mensuel.

Pour toutes les valeurs de ξ comprises entre zéro et l'unité, inclusivement, on a

$$(1)\quad \left\{\begin{aligned} \log\Gamma(a+\xi) &= (a+\xi-\tfrac{1}{2})\log a - a + \tfrac{1}{2}\log 2\pi \\ &\quad - \frac{1}{2\pi}\int_0^\infty \frac{a\log(1-2e^{-2\pi x}\cos 2\pi\xi + e^{-4\pi x})}{x^2+a^2}\,dx \\ &\quad - \frac{1}{\pi}\int_0^\infty \frac{x}{x^2+a^2}\,\mathrm{arc\,tg}\,\frac{\sin 2\pi\xi}{e^{2\pi x}-\cos 2\pi\xi}\,dx. \end{aligned}\right.$$

Par suite,

$$(2)\quad \left\{\begin{aligned} \log\Gamma(a+\xi) &= (a+\xi-\tfrac{1}{2})\log a - a + \tfrac{1}{2}\log 2\pi \\ &\quad + \sum_{n=1}^{n=i}\frac{2nB_{2n}(\xi)+(-1)^{n-1}B_{2n-1}}{2n(2n-1)a^{2n-1}} \\ &\quad - \sum_{n=1}^{n=i-1}\frac{B_{2n+1}(\xi)}{2na^{2n}} - \theta\frac{B_{2i+1}(\xi)}{2ia^{2i+3}} \\ &\quad + \frac{(-1)^{i+1}}{2\pi a^{2i-1}}\int_0^\infty \frac{x^{2i}\log(1-2e^{-2\pi x}\cos 2\pi\xi + e^{-4\pi x})}{x^2+a^2}\,dx. \end{aligned}\right.$$

θ est une fraction proprement dite, et $B_n(\xi)$ représente le polynôme de Bernoulli du degré n.

La méthode dont je me suis servi conduit également, pour les fonctions de Kinkelin, à une formule analogue à celle que j'ai obtenue dans un travail en cours de publication dans les *Mémoires* in-4° de l'Académie.

—

Le travail des glandes et la formation de la lymphe. Contribution à l'étude de la sécrétine; par le Dr A. Falloise, assistant à l'Université de Liége.

Il est, en physiologie, peu de questions aussi discutées et qui aient été l'objet de recherches aussi nombreuses que celle de la formation de la lymphe.

En l'espace de quelques années, on assiste au triomphe de la théorie physico-chimique de Ludwig et de ses élèves, qui admettent que la lymphe est le produit d'une filtration des éléments du plasma sanguin à travers une membrane représentée par les parois des capillaires et assimilée à la membrane inerte d'un dialyseur ; puis surviennent les remarquables recherches de Heidenhain (1), confirmées par Hamburger, et avec elles le regain des idées vitalistes : la lymphe est un produit de sécrétion des cellules des capillaires; les forces physico-chimiques qui régissent les phénomènes d'osmose ne suffisent pas à expliquer sa formation.

Plus récemment, Cohnstein (2) d'une part, Starling (3)

---

(1) HEIDENHAIN, *Versuche und Fragen zur Lehre von der Lymphbildung* (ARCHIV FÜR DIE GESAMMTE PHYSIOLOGIE, 1891, Bd XLIX).

(2) COHNSTEIN, *Archiv für die gesammte Physiologie,* Bd LIX, LX, LXII und LXIII.

(3) STARLING, *Journal of Physiology,* vol. XVI, XVII, XIX et XXIV.

d'une autre, s'attachent à renverser la théorie sécrétoire en faveur de la théorie physico-chimique.

Starling, reprenant une à une les expériences de Heidenhain, en s'appliquant surtout à étudier les variations de pression dans les capillaires, démontre que tous les faits invoqués par Heidenhain pour appuyer la théorie sécrétoire s'expliquent très bien par la théorie physico-chimique et constituent même, dans certains cas, de puissants arguments en faveur de cette dernière.

Enfin Asher et Barbera (1) émettent une théorie nouvelle : la formation de la lymphe est une conséquence du travail des cellules et plus spécialement des cellules glandulaires. Plus l'activité des glandes est intense, plus grande est la quantité de lymphe formée; en même temps, sa richesse en matériaux augmente. Les variations de la pression dans les capillaires, dans lesquelles Starling voit le principal facteur de la formation de la lymphe, n'ont que peu ou pas d'importance. Le facteur essentiel est l'activité des organes.

Résumons rapidement leurs recherches : Chez les chiens dont on recueille la lymphe cervicale, on constate que toute augmentation de sécrétion de la salive, provoquée par excitation de la corde du tympan ou autrement, s'accompagne d'une augmentation de l'écoulement de la lymphe. Ce fait n'est pas dû à la congestion vasculaire, car si on excite la corde chez des chiens atropinisés, il se produit une dilatation artérielle importante, mais pas de sécrétion salivaire; dans ces conditions, il ne s'écoule

---

(1) Asher und Barbera, *Eigenschaften und Enstehung der Lymphe* (Zeitschrift für Biologie, 1898, Bd XXXVI, S. 154).

pas plus de lymphe pendant l'excitation qu'avant celle-ci. C'est donc bien le travail glandulaire qui engendre l'augmentation de la production de la lymphe. Bainbridge (1) a confirmé ces résultats d'Asher et Barbera. Malheureusement, pour obtenir un écoulement de lymphe du canal cervical, on est obligé de masser le cou de l'animal pendant toute la durée des expériences. On fait intervenir ainsi un facteur étranger, de la régularité duquel on n'est pas toujours maître.

L'augmentation de l'écoulement de la lymphe du canal thoracique après injections de solutions concentrées de substances cristalloïdes, que Starling explique par l'augmentation de pression dans les capillaires résultant de la pléthore hydrémique, est due, suivant Asher et Barbera, à une exagération du travail des glandes. Ils ont constaté que pendant cette pléthore toutes les glandes sécrètent abondamment. Si on enlève à l'animal, avant l'injection de substances cristalloïdes, un volume de sang précisément équivalent à l'eau qui sera soutirée aux tissus par la masse du cristalloïde injecté, il ne se produit plus, après l'injection, ni pléthore hydrémique ni augmentation de l'écoulement de la lymphe, mais il n'y a pas non plus exagération de la sécrétion des glandes. Cette expérience d'Asher démontre simplement que la pléthore hydrémique s'accompagne d'une augmentation de la sécrétion glandulaire, mais elle ne démontre rien de plus. Elle n'établit pas que la hausse de la pression dans les capillaires n'est pas la cause de l'augmentation du débit de la lymphe.

---

(1) Bainbridge, *Observations on the lymph flow from the submaxillary gland of the dog* (Journal of Physiology, 1900, vol. XXVI).

Quant aux lymphagogues de première classe (peptone, extrait de sangsue, etc.), on sait que Starling a prouvé, en liant les lymphatiques du foie, que la lymphe provient presque exclusivement de cet organe. L'injection de ces substances produit une très légère hausse de pression dans la veine porte, hausse insuffisante pour expliquer l'action lymphagogue. Starling admet que ces substances déterminent une altération des capillaires hépatiques qui a pour résultat d'augmenter leur perméabilité. Asher et Barbera constatent que les injections de peptone engendrent une augmentation colossale de la production de la bile, et ils attribuent l'action lymphagogue à cette suractivité du foie. Bainbridge (1), qui a repris ces expériences, n'a pu constater cette augmentation de la bile après injection de peptone.

Asher, en collaboration avec Gies (2), pour démontrer que l'altération des capillaires n'explique pas l'action lymphagogue de la peptone, injecte de l'arsenic, qui est, par excellence, un poison des vaisseaux. Malgré l'altération profonde des capillaires qui résulte de son injection, l'arsenic n'a qu'une faible action lymphagogue. D'autre part, la quinine est un poison du protoplasme et a une action empêchante sur le fonctionnement du foie; or, après empoisonnement par la quinine, l'action des lymphagogues de première classe est empêchée. Les injections intraveineuses de bile (3) qui, comme on le sait, augmentent le travail du foie, produisent aussi un débit

---

(1) Bainbridge, *On the formation of lymph by the liver* (Journal of Physiology, 1902, t. XXVIII).

(2) Asher und Gies, *Zeitschrift für Biologie*, 1900, Bd XI, S. 180.

(3) *Ibidem*, 1899, Bd XXXVII, S. 261.

plus élevé de la lymphe du canal thoracique. Si l'on injecte dans la veine porte des sels ammoniacaux, le foie fabrique de l'urée; si l'on injecte une solution de sucre, il fabrique du glycogène : dans les deux cas, la quantité de lymphe augmente. L'injection dans la veine porte d'une albumine assimilable a le même résultat. Bainbridge a repris ces expériences en enregistrant en même temps la pression sanguine dans les artères et dans les veines. Il n'a pas constaté l'action lymphagogue des sels ammoniacaux. Quant aux sels biliaires (taurocholate de sodium), il confirme les résultats d'Asher : les sels biliaires sont à la fois cholagogues et lymphagogues, et leur injection n'est suivie d'aucune modification de la pression sanguine. Il en conclut que l'action lymphagogue est due à l'augmentation du métabolisme dans les cellules du foie : le métabolisme a pour conséquence la désintégration de grosses molécules en molécules plus petites qui passent dans la lymphe, dont elles augmentent la pression osmotique; il en résulte un appel de l'eau des vaisseaux dans la lymphe et augmentation de celle-ci.

La digestion des aliments s'accompagne d'un travail intense des glandes digestives. Il devra, d'après la théorie d'Asher, s'écouler plus de lymphe du canal thoracique après un repas que pendant le jeûne. Lawilski (1) n'a trouvé aucune différence. Munck et Rosenstein (2)

---

(1) Cité d'après NEUMEISTER, *Lehrbuch der physiolog. Chemie*, 1897, S. 297.

(2) MUNCK und ROSENSTEIN, *Zur Lehre von der Resorption im Darm, nach Untersuchungen an einer Lymph(chylus)fistel beim Menschen* (VIRCHOW'S ARCHIV, 1891, Bd CXXIII).

arrivent au même résultat chez un homme porteur d'une fistule du canal thoracique. Asher et Barbera (1) au contraire constatent que le débit de la lymphe du canal thoracique augmente, chez le chien, après un repas composé de substances albuminoïdes. Malheureusement ces auteurs n'ont fait qu'une seule expérience. D'autre part, après un repas composé de graisses, ils ne constatèrent pas d'augmentation. La digestion et la résorption des graisses comportent cependant un important travail des glandes digestives.

Pawlow ayant démontré que la pénétration de l'acide chlorhydrique dans le duodénum provoque une abondante sécrétion du suc pancréatique, Asher et Busch (2) étudient l'influence du fonctionnement du pancréas sur le débit de la lymphe du canal thoracique en introduisant, au moyen d'une sonde œsophagienne, dans l'estomac de chiens anesthésiés, 150 à 300 centimètres cubes d'une solution de HCl à 1 %. Ils ont cru constater qu'après l'introduction de la solution acide, la quantité de lymphe du canal thoracique augmentait notablement. Nous donnons ci-dessous les chiffres qu'ils ont obtenus. Nous ne parvenons pas à y trouver, sauf pour la troisième expérience, l'augmentation qu'ils signalent.

---

(1) Asher und Barbera, *loc. cit.*

(2) Asher und Busch, *Eigenschaften und Entstehung der Lymphe* (Zeitschrift für Biologie, 1900, Bd XLIII, S. 333).

TEMPS	Quantité de lymphe en c. c.	Quantité de lymphe par minute en c. c.	Résidu sec.	*Observations.*
Expérience I. — Chien de 10 kilogrammes. — *Narcose profonde.*				
11h10 à 11h25	4,3	0,29	5,47	
11 25 à 11 40	2,5	0,17	5,32	
11 40 à 11 55	2,6	0,17	5,22	De 11h41 à 11h47, introduction de 150 c. c. d'une solution de HCl à 1 % dans l'estomac.
11 55 à 12 30	4,5	0,13	5,17	
12 30 à 1 00	4,2	0,14	5,73	
1 00 à 1 30	4,75	0,16	5,65	
Expérience II. — Chien de 7 kilogrammes. — *Narcose paisible.*				
9h46 à 9h56	1,0	0,10	4,39	A 10h10, introduction de 150 c. c. d'une solution de HCl à 1 % dans l'estomac.
9 56 à 10 10	2,0	0,15		
10 10 à 10 20	1,3	0,13	4,10	
10 20 à 10 35	2,3	0,15		
10 35 à 11 00	4,0	0,16	4,01	
11 00 à 11 15	2,6	0,17	4,01	
Expérience III. — Chien de 12 kilogrammes.				
10h 2 à 10h32	2,3	0,077	6,06	Introduction de 150 c. c. d'une solution de HCl à 1 % dans l'estomac.
10 32 à 11 15	4,6	0,11	5,74	
11 15 à 11 55	3,1	0,078	5,51	

Ces résultats nous paraissent peu démonstratifs. De plus, nous ne sommes pas renseignés sur l'intensité du fonctionnement pancréatique ni sur le moment où il se produit. Nous ne savons pas quand le pylore s'est ouvert pour laisser passer la solution acide, ni si le pancréas a réagi à l'excitant. Enfin, l'introduction dans l'estomac d'une

sonde et de 150 centimètres cubes de liquide peut n'être pas sans influence sur l'écoulement de la lymphe. Si la théorie d'Asher est exacte dans la forme où il la présente, c'est-à-dire que l'activité vitale est le seul facteur essentiel de la formation de la lymphe, on doit s'attendre à ce que le fonctionnement d'une glande aussi volumineuse que la glande pancréatique entraîne une augmentation manifeste du débit de la lymphe. Et si l'expérience était nettement positive, elle constituerait l'argument le plus puissant pour la théorie d'Asher, car il s'agirait non pas d'une action de poisons ou de substances introduites dans le sang à des doses où elles ne s'y rencontrent jamais normalement, mais d'une action physiologique normale sur la glande, l'action qui a lieu chaque fois que le chyme acide passe dans le duodénum.

Aussi était-il intéressant de reprendre l'étude de cette question, et cela d'autant plus qu'une découverte récente de Bayliss et Starling (1) nous donne le moyen de produire à volonté une excitation puissante des cellules du pancréas se traduisant par un écoulement abondant de suc pancréatique.

Bayliss et Starling ont démontré que ce n'est pas par une action réflexe, comme le veulent Pawlow et ses élèves, que l'HCl, en pénétrant dans le duodénum, provoque la sécrétion du suc pancréatique, mais bien par une action chimique.

Il existe normalement dans la muqueuse du duodénum et du jéjunum une substance qu'ils appellent *prosécrétine* et qui, au contact d'une solution acide, se transforme en une

---

(1) Bayliss und Starling, *Ueber den Mechanismus der sogenannten peripheren Reflexsecretion des Pankreas* (Centralblatt für Physiologie, 15. Febr. 1902, Bd XV, N° 23).

substance nouvelle, la *sécrétine*, laquelle est alors transportée au pancréas par la circulation sanguine et y détermine une excitation des cellules glandulaires de cet organe, se traduisant par la sécrétion de suc pancréatique.

Cette sécrétine paraît être une substance assez simple, à poids moléculaire peu élevé, soluble dans l'eau et dans l'alcool fort, insoluble dans l'alcool absolu.

On obtient une solution active de sécrétine en broyant la muqueuse de l'intestin grêle avec du sable au contact d'une petite quantité d'une solution de HCl à 4 ‰. Cette solution peut être bouillie, neutralisée et filtrée, sans rien perdre de son action. Elle contient en outre, d'après Starling, très peu d'albumoses et de la gélatine.

Il suffit d'injecter quelques centimètres cubes de cette solution dans une veine pour obtenir, après une période latente d'une minute environ, une abondante sécrétion de suc pancréatique.

C'est en employant la sécrétine de Bayliss et Starling que nous avons tenté d'élucider le rôle du travail des glandes dans la production de la lymphe.

Nos expériences ont porté sur de grands chiens à jeun depuis vingt-quatre ou trente-six heures et anesthésiés par une injection sous-cutanée de chlorhydrate de morphine. Il était rarement nécessaire de leur donner un peu de chloroforme au début de l'expérience. Un manomètre à mercure est en rapport avec la carotide, un pneumographe de Knoll est placé sur le thorax. Le canal thoracique et le conduit de Wirsung sont isolés et munis de canules. Les gouttes de suc pancréatique sont comptées et reçues dans un cylindre gradué. Les gouttes de lymphe sont inscrites sur le papier noirci de l'enregistreur et le débit en est mesuré également.

Si l'on injecte dans la veine fémorale d'un chien ainsi opéré quelques centimètres cubes d'une solution de sécrétine préparée comme nous venons de le décrire (écrasement de la muqueuse au contact d'HCl à 4 °/₀₀, ébullition, neutralisation et filtration), et que nous appellerons pour la facilité *extrait aqueux* du jéjunum, on observe, presque immédiatement après l'injection, des contractions musculaires généralisées, une dyspnée intense, mais de courte durée, une chute assez rapide de la pression sanguine, qui ne tarde pas à remonter à son niveau primitif, une accélération des battements du cœur et, enfin, une augmentation considérable de l'écoulement de la lymphe du canal thoracique, en même temps qu'une abondante sécrétion de suc pancréatique. Cette dernière, qui est le plus souvent nulle avant l'injection, ne survient qu'après une période latente de une ou deux minutes. Elle dure une dizaine de minutes environ. L'augmentation de l'écoulement de la lymphe dure dix à vingt minutes. Elle commence immédiatement après l'injection (fig. 1).

L'augmentation du débit de la lymphe est-elle une conséquence de l'activité du pancréas?

Tout d'abord, la dyspnée intense qui succède à l'injection ne doit pas être sans action sur l'écoulement de la lymphe. Le diaphragme, violemment abaissé à chaque inspiration profonde, comprime les viscères abdominaux et favorise la progression de la lymphe par une véritable expression mécanique. Pour éviter cette cause d'erreur, nous avons sectionné les phréniques dans le thorax pour paralyser le diaphragme, coupé les pneumogastriques et pratiqué la respiration artificielle; ou bien, pour obtenir une immobilité complète, nous avons empoisonné les chiens par le curare. L'injection de l'extrait aqueux du

jéjunum, faite dans ces conditions, est néanmoins suivie d'une forte augmentation du débit de la lymphe (fig. 2).

Heidenhain a montré que les extraits d'organes avaient une action lymphagogue. L'extrait aqueux du jéjunum, préparé comme nous l'avons décrit, contient des albumoses primaires. Est-ce à ces dernières ou bien à la sécrétine qu'il faut attribuer l'augmentation du débit de la lymphe? Bayliss et Starling ont constaté que les 30 derniers centimètres de l'iléon ne contenaient pas de sécrétine. L'injection de l'extrait aqueux de cette portion de l'intestin ne produit aucune sécrétion pancréatique. Il était intéressant de voir si elle aurait une action lymphagogue et, dans l'affirmative, de voir si cette action serait aussi prononcée que celle que l'on obtient en injectant des extraits aqueux contenant de la sécrétine.

En injectant dans la veine fémorale 5 à 10 centimètres cubes de l'extrait aqueux de la dernière portion de l'iléon (muqueuse broyée, traitée par HCl, bouillie, neutralisée et filtrée), nous voyons se produire les contractions musculaires, la dyspnée (sauf dans les cas où l'on a employé le curare), la chute de pression et une augmentation du débit de la lymphe tout aussi considérable que celle que l'on constate après injection de sécrétine. Il ne s'écoule pas, après l'injection, une seule goutte de suc pancréatique (fig. 2).

Il existe donc dans l'extrait aqueux de l'intestin ainsi préparé des substances lymphagogues analogues probablement aux lymphagogues de première classe de Heidenhain. La présence de ces substances empêche de discerner la part qui revient au fonctionnement du pancréas dans la formation de la lymphe du canal thoracique, mais nous pouvons déjà dire que cette part ne doit pas être très importante, puisqu'un extrait dépourvu de sécrétine semble tout aussi lymphagogue qu'un extrait qui en contient.

EXPÉRIENCES.

TEMPS.	Débit de la lymphe de 5 en 5' en c. c.	Suc pancréatique.	*Observations*
17 juin 1902. — Chien de 32 kilogrammes. — *Morphine.* *Respiration naturelle.*			
11h30 à 11h35	4,0	»	
11 35 à 11 40	3,5	»	
11 40 à 11 45	3,5	»	
11 45 à 11 50	2,0	»	
à 12 heures : injection d'extrait aqueux du jéjunum.			
12h00 à 12h05	3,5	43 gouttes.	Après l'injection : dyspnée, chute de pression. La sécrétion pancréatique commence après 1 minute et 15 secondes et dure 10 minutes.
12 05 à 12 10	4,0		
12 10 à 12 15	5,0		
12 15 à 12 20	5,0	»	
12 20 à 12 25	5,0	»	La pression est revenue à son niveau primitif.
à 12h35 : injection d'une dose double d'extrait aqueux du jéjunum.			
12h35 à 12h40	6,5	62 gouttes.	Dyspnée. Chute de pression.
12 40 à 12 45	10,5		
12 45 à 12 50	8,4	»	
12 50 à 12 55	10,0	»	
à 1 heure : injection d'une dose triple d'extrait aqueux du jéjunum.			
1h00 à 1h05	10,0	55 gouttes.	Chute de pression très forte et de longue durée.
1 05 à 1 10	19,3		
1 10 à 1 15	20,1	»	
1 15 à 1 20	20,0	»	

TEMPS.	Débit de la lymphe de 5 en 5′ en c. c.	Suc pancréatique.	*Observations.*
26 juin 1902. — Chien de 24 kilogrammes. — *Morphine.*			
Respiration naturelle.			
4h30 à 4h35	3,5	»	
4 35 à 4 40	2,2	»	
4 40 à 4 45	2,0	»	
4 45 à 4 50	1,6	»	
à 5 heures : injection d'extrait aqueux du jéjunum.			
5h02 à 5h07	3,0	90 gouttes.	Chute de pression. Dyspnée. La sécrétion pancréatique commence 1 minute après l'injection.
5 07 à 5 12	3,3		
5 17 à 5 22	3,1	»	
5 22 à 5 29	2,4	»	
à 5h 29 : injection d'extrait aqueux du jéjunum.			
5h29 à 5h34	4,1	180 gouttes.	Chute de pression. Dyspnée.
5 35 à 5 40	3,6		
à 5h 40 : section des phréniques et des pneumogastriques. Respiration artificielle.			
5h41 à 5h46	2,5	»	
5 46 à 5 51	2,5	»	
à 5h 52 : injection d'extrait aqueux du jéjunum.			
5h52 à 5h57	5,0	30 gouttes.	Chute de pression.
5 57 à 6 02	3,0		
6 02 à 7 00	2,3	»	
7 00 à 7 12	1,8	»	
7 12 à 7 17	1,2	»	

TEMPS.	Débit de la lymphe de 5 en 5′ en c. c.	Suc pancréatique.	*Observations.*
2 juillet 1902. — Chien de 22 kilogrammes. — *Morphine.* *Respiration naturelle.*			
9h43 à 9h48	1,0	»	
9 48 à 9 53	0,9	»	A 9h53, coagulum dans la canule. Placement d'une nouvelle canule.
10 19 à 10 24	1,6	»	
10 24 à 10 29	1,2	»	
à 10h31 : injection d'extrait aqueux de la dernière portion de l'iléon (sans sécrétine).			
10h31 à 10h36	5,2	»	Chute de pression. Dyspnée.
10 36 à 10 41	3,2	»	
10 42 à 10 47	2,1	»	
à 10h49 : injection d'extrait aqueux du jéjunum.			
10h49 à 10h54	4,9	35 gouttes.	Chute de pression. Dyspnée.
10 54 à 10 59	4,2		
10 59 à 11 04	3,0	»	
11 05 à 11 10	2,4	»	
9 juillet 1902. — Chien de 18 kilogrammes. — *Curare et respiration artificielle.*			
10h30 à 10h35	4,2	»	
10 35 à 10 40	5,5	»	
10 40 à 10 45	3,3	»	
10 45 à 10 50	4,0	»	
10 50 à 10 55	2,1	»	
10 55 à 11 00	2,0	»	

TEMPS.	Débit de la lymphe de 5 en 5' en c. c.	Suc pancréatique.	*Observations.*
à 11 heures : injection d'extrait aqueux du jéjunum.			
11h00 à 11h05	3,5	43 gouttes.	Chute de pression.
11 05 à 11 10	4,1		
11 10 à 11 15	3,8	»	
11 15 à 11 20	2,5	»	
à 11h25 : injection d'extrait aqueux de la dernière portion de l'iléon.			
11h25 à 11h30	3,7	»	Chute de pression.
11 30 à 11 35	3,3	»	
11 35 à 11 40	3,0	»	
11 40 à 11 45	2,2	»	

Nous avons cherché à débarrasser l'extrait aqueux de l'intestin des albumoses qu'il contient. Dans ce but, l'extrait aqueux est traité par dix fois son volume d'alcool fort (96°) laissé au contact pendant vingt-quatre heures, puis l'alcool est filtré, évaporé jusqu'à siccité à l'air libre et le résidu est repris par une solution physiologique de NaCl et injecté à l'animal. Starling, en effet, a démontré que la sécrétine est soluble dans l'alcool fort, insoluble dans l'alcool absolu. On obtient dans ces conditions une solution assez infidèle que nous appellerons pour la facilité *extrait alcoolique* de l'intestin : tantôt cette solution est active et engendre une sécrétion pancréatique notable, tantôt elle est sans action sur le pancréas (1).

(1) Dans un travail récent (*Journal of Physiology*, 15 septembre 1902), paru pendant que ces recherches étaient à peu près terminées, Bayliss et Starling constatent que l'évaporation prolongée de l'alcool à l'air libre détruit la sécrétine, probablement par un processus d'oxydation. En évaporant l'alcool dans le vide, la sécrétine conserve son activité.

La chute de pression est moins prononcée. L'action lymphagogue est affaiblie, mais on constate qu'elle se produit tout aussi bien dans les cas où l'extrait alcoolique ne contient pas de sécrétine active que dans les cas où il en contient. L'extrait alcoolique préparé avec la dernière portion de l'iléon a également une action lymphagogue manifeste. Les extraits ainsi préparés présentent encore, bien que faiblement, la réaction du biuret. L'alcool fort n'a évidemment pas précipité la totalité des albumoses.

Dans l'impossibilité où nous nous trouvions à ce moment de préparer une solution de sécrétine pure, nous avons cherché à nous rendre compte, par une voie détournée, de l'influence du fonctionnement pancréatique sur la production de la lymphe. Si on ferme tous les vaisseaux qui arrivent au pancréas par des ligatures et des pinces de Doyen, on empêche par le fait même la sécrétine de parvenir à la glande. Dans ces conditions, si le pancréas prend une part importante à la formation de la lymphe, on devra, après injection de sécrétine, constater une augmentation bien moins prononcée du débit de la lymphe que lorsque les vaisseaux pancréatiques sont perméables. Nous n'avons pas constaté de diminution de l'action lymphagogue de l'extrait de l'intestin après occlusion des vaisseaux du pancréas.

D'autre part, on sait, depuis les travaux de Starling, que la lymphe qui s'écoule du canal thoracique après injection de lymphagogues vient presque exclusivement du foie. Il suffit de lier les lymphatiques dans le sillon de la veine porte pour empêcher l'action lymphagogue.

Nous avons constaté qu'après occlusion des lymphatiques du foie, l'extrait du jéjunum injecté dans la circulation n'a plus d'action lymphagogue. Le pancréas cependant sécrète abondamment (fig. 4).

TEMPS.	Débit de la lymphe de 5 en 5′ en c. c.	Suc pancréatique.	*Observations.*
15 juillet 1902. — Chienne de 28 kilogrammes. *Morphine. Phréniques et pneumogastriques coupés. Respiration artificielle.*			
11h40 à 11h45	1,4	»	
11 45 à 11 50	1,2	»	
11 50 à 11 55	1,2	»	
à 11h57 : injection d'extrait alcoolique du jéjunum.			
11h57 à 12h02	2,0	18 gouttes.	Chute de pression et dyspnée légère.
12 02 à 12 07	2,1		
12 07 à 12 12	1,4	»	
16 juillet 1902. — Chien de 30 kilogrammes. — *Morphine. Pneumogastriques coupés. Respiration artificielle violente.*			
9h37 à 9h42	5,0	»	
9 42 à 9 47	5,1	»	
9 47 à 9 52	4,9	»	
9 52 à 9 57	4,0	»	
10 00 à 10 05	5,0	»	
10 05 à 10 10	5,0	»	
à 10h19 : injection d'une forte dose d'extrait alcoolique du jéjunum.			
10h19 à 10h24	6,5	90 gouttes.	Dyspnée. Chute de pression.
10 28 à 10 33	9,0		
10 33 à 10 38	8,0		
18 38 à 10 43	6,0	»	

TEMPS.	Débit de la lymphe de 5 en 5' en c. c.	Suc pancréatique.	*Observations.*
à 10h 50 : injection d'une forte dose d'extrait alcoolique de l'iléon.			
10h50 à 10h55	7,5	»	Chute de pression. Dyspnée.
10 55 à 11 00	8,2	»	
11 00 à 11 05	7,9	»	
11 05 à 11 10	6,8	»	
à 11h10 : pinces et ligatures sur les vaisseaux du pancréas.			
11h15 à 11h20	4,5	»	
11 20 à 11 25	4,3	»	
11 25 à 11 30	4,8	»	
à 11h30 : injection d'une forte dose d'extrait alcoolique du jéjunum.			
11h30 à 11h35	7,0	»	
11 35 à 11 40	8,1	»	Dyspnée. Chute de pression.
11 40 à 11 45	7,9	»	
1er août 1902. — Chienne de 25 kilogrammes. — *Curare et respiration artificielle.*			
10h37 à 10h42	11,0	»	
10 42 à 10 47	7,2	»	
10 47 à 10 52	8,0	2 gouttes.	
10 52 à 10 57	7,0	»	
10 57 à 11 02	5,5	2 gouttes.	
11 02 à 11 07	5,2	1 goutte.	
11 07 à 11 12	4,7	»	
11 12 à 11 17	5,0	»	

TEMPS.	Débit de la lymphe de 5 en 5′ en c. c.	Suc pancréatique.	*Observations.*
à 11h20 : injection d'extrait alcoolique du jéjunum.			
11h20 à 11h25	9,1	15 gouttes.	Chute de pression.
11 25 à 11 30	10,0	10 —	
11 30 à 11 35	9,8	5 —	
11 35 à 11 40	8,4	3 —	
11 45 à 11 50	8,5	3 —	
11 50 à 11 55	7,5	5 —	
11 55 à 12 00	6,0	»	
12 00 à 12 05	6,0	»	
à 12h6 : injection d'extrait alcoolique de l'iléon.			
12h06 à 12h12	6,6	2 gouttes,	Chute de pression.
12 12 à 12 17	12,0	2 —	
12 17 à 12 22	8,5	»	
12 22 à 12 27	8,6	1 goutte.	
12 27 à 12 32	7,1	»	
12 32 à 12 37	6,9	»	
12 37 à 12 42	5,3	»	
12 42 à 12 47	5,1	»	
à 12h50 : injection d'extrait alcoolique du jéjunum.			
12h50 à 12h55	9,3	10 gouttes.	
12 55 à 1 00	11,8	15 —	Chute de pression.
1 00 à 1 05	11,0	3 —	
1 05 à 1 10	8,0	»	
1 10 à 1 15	7,9	»	
1 15 à 1 20	8,0	»	

TEMPS.	Débit de la lymphe de 5 en 5′ en c. c.	Suc pancréatique.	*Observations.*
à 1ʰ26 : injection d'extrait alcoolique du jéjunum.			
1ʰ26 à 1ʰ31	8,1	10 gouttes.	Chute de pression.
1 31 à 1 36	9,0	5 —	
à 1ʰ50 : pinces et ligatures sur les vaisseaux du pancréas.			
2ʰ02 à 2ʰ07	6,0	»	La pression est très basse.
2 10 à 2 15	6,0	»	
2 15 à 2 20	5,3	»	
à 2ʰ20 : injection d'extrait alcoolique du jéjunum.			
2ʰ20 à 2ʰ25	8,0	»	
2 25 à 2 30	8,3	»	
2 30 à 2 35	9,0	»	
2 35 à 2 40	8,9	»	
4 août 1902. — Chien de 30 kilogrammes. — *Curare. Respiration artificielle.*			
11ʰ22 à 11ʰ27	5,0	2 gouttes.	
11 27 à 11 32	3,5		
11 32 à 11 37	3,3	1 —	
11 37 à 11 42	3,5		
à 11ʰ44 : injection d'extrait alcoolique du jéjunum.			
11 44 à 11 49	5,5	15 gouttes.	Chute de pression.
11 49 à 11 54	5,0	12 —	
11 54 à 11 59	3,5	3 —	

TEMPS.	Débit de la lymphe de 5 en 5' en c. c.	Suc pancréatique.	*Observations.*
à 12 heures : injection d'extrait alcoolique du jéjunum.			
12h00 à 12h05	5,0	10 gouttes.	Chute de pression.
12 05 à 12 10	3,6	7 —	
12 10 à 12 15	3,0	»	
à 12h20 : les lymphatiques du foie sont fermés par de petites pinces à pression prenant tout le tissu qui entoure la veine porte.			
12h38 à 12h43	3,3	»	
12 43 à 12 47	2,4	»	
12 47 à 12 52	2,5	»	
à 12h52 : injection d'une forte dose d'extrait alcoolique du jéjunum.			
12h52 à 12h57	2,0	15 gouttes.	Forte chute de pression.
12 57 à 1 02	2,4	9 —	
à 1h4 : enlèvement des pinces qui ferment les lymphatiques du foie.			
1h04 à 1h09	6,5	»	
1 09 à 1 14	4,0	»	
1 14 à 1 19	3,7	»	
1 19 à 1 25	3,2	»	
à 1h25 : pinces et ligatures sur les vaisseaux pancréatiques.			
1h30 à 1h35	3,3	»	
1 35 à 1 40	2,7	»	

TEMPS.	Débit de la lymphe de 5 en 5' en c. c.	Suc pancréatique.	*Observations.*
à 1h40 : injection d'extrait alcoolique du jéjunum.			
1h40 à 1h45	4,5	»	
1 45 à 1 50	5,2	»	
1 50 à 1 55	4,9	»	
6 octobre 1902. — Chien de 16 kilogrammes. — ***Morphine.*** *Pneumogastriques coupés. Respiration artificielle.*			
10h50 à 10h55	3,2	»	
10 55 à 11 00	3,0	»	
à 11 heures : injection d'extrait alcoolique du jéjunum.			
11h00 à 11h05	4,2	8 gouttes.	
11 05 à 11 10	5,0	10 —	
11 10 à 11 15	4,4	3 —	
à 11h20 : ligature des lymphatiques du foie.			
11h30 à 11h35	2,5	1 goutte.	
11 35 à 11 40	2,0	»	
à 11h40 : injection d'extrait alcoolique du jéjunum.			
11h40 à 11h45	2,3	9 gouttes.	
11 45 à 11 50	2,2	7 —	

Ces expériences démontrent nettement que c'est le foie qui, après injection de l'extrait alcoolique de l'intestin, est la source de l'augmentation du débit de la lymphe. Le fonctionnement intense de la glande pancréatique n'augmente pas d'une façon appréciable l'écoulement de la lymphe du canal thoracique.

Mais cette augmentation de la lymphe hépatique n'est-elle pas due, elle, à une suractivité du foie lui-même? On

sait que, d'après Asher, la peptone ne serait lymphagogue que parce qu'elle serait cholagogue, fait que Bainbridge (1) a contesté récemment.

Nous avons établi que l'extrait aqueux ou alcoolique de la dernière portion de l'*iléon*, qui ne contient pas de sécrétine, a une action lymphagogue et que la lymphe produite prend son origine dans le foie. Il était intéressant de voir si l'injection de cet extrait d'iléon était suivie d'une augmentation de l'écoulement de la bile. Nous avons injecté cet extrait à des chiens porteurs d'une fistule temporaire de la vésicule biliaire (le canal cholédoque étant lié), et nous avons constaté que, en dépit d'une augmentation manifeste du débit de la lymphe, la quantité de bile sécrétée n'est nullement augmentée. Voici le protocole d'une de ces expériences :

TEMPS.	Débit de la lymphe de 5 en 5' en c. c.	Débit de la bile en c. c.	Suc pancréatique.	*Observations.*
15 octobre 1902. — Chien de 15 kilogrammes. — *Morphine.* *Pneumogastriques coupés. Respiration artificielle.*				
10h51 à 10h56	0,5	0,8	»	
10 57 à 11 02	1,0	0,7	»	
11 14 à 11 19	2,2	0,6	»	
11 21 à 11 26	0,9	0,7	»	
à 11h27 : injection d'extrait aqueux de la dernière portion de l'iléon.				
11h27 à 11h32	3,0	0,5	»	Chute de pression.
11 32 à 11 37	1,9	0,6	»	
11 37 à 11 42	2,1	0,6	»	

(1) Bainbridge, *loc. cit.*

Ce n'est donc pas par une exagération du travail du foie que l'on peut expliquer l'action des extraits d'organes que Heidenhain classe parmi les lymphagogues du premier groupe. Ce n'est pas l'activité des glandes qui constitue le principal facteur de l'augmentation du débit de la lymphe après injection de lymphagogues.

Nous en étions là dans nos recherches lorsque parut un travail de Bayliss et Starling (1) au cours duquel ces auteurs recherchent si la sécrétine n'est l'excitant spécifique que du pancréas ou si elle a une action analogue sur les autres glandes. Il résulte de leurs recherches qu'aucune autre glande n'est influencée par la sécrétine, sauf peut-être le foie. Les glandes salivaires, gastriques, de la muqueuse intestinale, etc., ne sécrètent pas plus qu'à l'ordinaire après injection de sécrétine.

Il serait *a priori* très vraisemblable que la sécrétine fût en même temps l'excitant spécifique de la sécrétion pancréatique et de la sécrétion biliaire : la bile se déverse dans le tube digestif précisément à l'endroit où commence la digestion pancréatique; chez certains animaux, les deux liquides pénètrent dans l'intestin par un orifice commun; Pawlow et ses élèves ont démontré que la bile avait une action renforçante sur les ferments lipolytique et amylolytique du pancréas.

Victor Henri et Portier (2) ont constaté après injection de sécrétine une augmentation de l'écoulement de la bile; mais leurs expériences sont jusqu'à un certain point sujettes à caution, comme le font remarquer Bayliss et Starling, parce qu'ils injectent simplement l'extrait aqueux de l'intestin grêle, lequel contient, à côté de la

---

(1) Bayliss and Starling, *The mecanism of pancreatic secretion* (Journal of Physiology, 12 septembre 1902, t. XXVIII, n° 5).

(2) Victor Henri et Portier, *Comptes rendus de la Société de biologie*, 6 juin 1902, p. 620.

sécrétine, des albumoses et des sels biliaires qui sont, comme on le sait, cholagogues.

Il fallait donc, pour étudier cette question, préparer une sécrétine exempte de sels biliaires et d'albumoses primaires. Bayliss et Starling y parvinrent et constatèrent, en injectant cette sécrétine purifiée, que la sécrétion de la bile augmentait. Toutefois, au point de vue de la bile, leurs expériences se sont bornées là, et ces auteurs n'affirment pas que ce soit bien la même substance qui soit à la fois cholagogue et productrice de la sécrétion pancréatique.

Le procédé de préparation de Bayliss et Starling nous a permis d'étudier de plus près l'action de la sécrétine sur la production de la bile et en même temps de démontrer directement cette fois que la sécrétine n'avait pas d'action lymphagogue. Ce procédé est le suivant : Le produit du raclage du jéjunum est broyé avec du sable sans addition d'acide. Dans ces conditions, il ne contient que la prosécrétine. On déshydrate le produit obtenu par de l'alcool absolu que l'on renouvelle plusieurs fois, puis par l'alcool bouillant dans un appareil Soxhlet pendant vingt-quatre heures. L'alcool est évaporé et le produit sec est traité par une solution d'HCl à 4 ‰, qui transforme la prosécrétine en sécrétine, bouilli, neutralisé et filtré. La solution ainsi obtenue ne présente plus la réaction du biuret

En injectant une pareille solution à des chiens, nous constatons que la chute de pression est beaucoup plus faible, que l'écoulement de la bile augmente notablement, atteignant le double ou le triple de sa valeur primitive, que le pancréas sécrète activement et qu'en dépit du fonctionnement de ces deux glandes volumineuses, l'écoulement de la lymphe n'augmente nullement (fig. 5). Il est éminemment probable que c'est bien la sécrétine qui agit sur le foie, car en préparant de la même façon la muqueuse de la dernière portion de l'iléon, on n'observe pas d'action cholagogue.

EXPÉRIENCES.

TEMPS.	Débit de la lymphe de 5 en 5' en c. c.	Débit de la bile.	Suc pancréatique.	*Observations.*
10 octobre 1902. — Chien de 30 kilogrammes. — *Morphine.* *Pneumogastriques coupés. Respiration artificielle.*				
11h20 à 11h25	2,3	5 gouttes.	»	
11 25 à 11 30	2,2	6 —	»	
11 30 à 11 35	2,2	5 —	»	
11 35 à 11 40	2,0	5 —	1 goutte.	
11 40 à 11 45	2,5	6 —	»	
à 11h49 : injection d'extrait de la dernière portion de l'iléon traité par l'alcool bouillant.				
11h50 à 11h55	2,3	5 gouttes.	»	Très légère chute de pression.
11 55 à 12 00	2,5	5 —	2 gouttes.	
à 12h1 : injection d'extrait du jéjunum traité par l'alcool bouillant.				
12h01 à 12h06	2,3	9 gouttes.	12 gouttes.	Légère chute de pression.
12 06 à 12 11	2,4	»	8 —	
12h23 : injection d'extrait de la dernière portion de l'iléon traité par l'alcool bouillant.				
12h23 à 12h28	2,0	6 gouttes.	2 gouttes.	Chute de pression.
12 28 à 12 33	2,1	6 —	»	
à 12h35 : injection d'extrait du jéjunum traité par l'alcool bouillant.				
12h35 à 12h40	2,2	5 gouttes.	10 gouttes.	Légère chute de pression.
12 40 à 12 45	2,3	»	15 —	
12 45 à 12 50	2,5	9 gouttes.	7 —	

TEMPS.	Débit de la lymphe de 8 en 8' en c. c.	Débit de la bile en c. c.	Suc pancréatique.	*Observations.*
13 octobre 1902. — Chien de 15 kilogrammes. — *Morphine.*				
Respiration naturelle.				
10h45 à 10h50	1,5	0,2	1 goutte.	
10 51 à 10 59	1,0	0,1	1 —	
Caillot. Changement de canule du canal thoracique.				
11h05 à 11h10	4,0	0,1	»	
11 10 à 11 15	2,5	0,2	1 goutte.	
11 15 à 11 20	1,8	0,1	»	
à 11h25 : injection d'extrait du jéjunum traité par l'alcool bouillant.				
11h25 à 11h30	2,0	0,3	10 gouttes.	Chute de pression.
11 31 à 11 36	1,5	0,5	12 —	
11 36 à 11 42	1,3	0,5	3 —	
à 11h45 : section des pneumogastriques et respiration artificielle.				
12h01 à 12h06	0,5	0,2	2 gouttes.	
12 06 à 12 12	1,0	0,1	1 goutte.	
à 12h15 : injection d'extrait du jéjunum traité par l'alcool bouillant.				
12h15 à 12h20	0,5	0,4	5 gouttes.	Chute de pression.
12 20 à 12 25	0,6	0,3	4 —	
à 12h30 : injection d'extrait de la dernière portion de l'iléon traité par l'alcool bouillant.				
12h30 à 12h35	0,6	0,2	3 gouttes.	
12 35 à 12 40	0,6	0,1	2 —	Chute de pression.

La sécrétine est une substance qui se forme normalement dans les cellules de la muqueuse de l'intestin grêle chaque fois que celle-ci vient au contact d'une solution acide. La sécrétine formée est amenée par voie sanguine au pancréas qui entre en sécrétion. Il suffit d'injecter dans le duodénum une solution d'HCl pour provoquer la sécrétion pancréatique.

Si la sécrétine est en même temps l'excitant spécifique de la sécrétion biliaire, la pénétration de l'HCl dans le duodénum devra aussi augmenter l'écoulement de la bile.

Au moyen d'une seringue de Roux, nous avons injecté directement dans le duodénum, en piquant l'aiguille à travers la paroi intestinale, 50 centimètres cubes d'une solution d'HCl à 4 ‰. La sécrétion biliaire augmente peu après l'injection et atteint le double de la valeur primitive, le suc pancréatique coule abondamment. La pression sanguine n'est pas modifiée. Et ici encore, en dépit du fonctionnement relativement considérable du foie et du pancréas, l'écoulement de la lymphe n'est pas augmenté (fig. 5).

TEMPS.	Débit de la lymphe de 5 en 5' en c. c.	Débit de la bile en c. c.	Suc pancréatique.	*Observations.*
8 octobre 1902. — Chien de 20 kilogrammes. — *Morphine. Pneumogastriques coupés. Respiration artificielle.*				
10h55 à 11h00	3,5	0,5	4 gouttes.	
11 00 à 11 05	3,5	0,5	»	
11 05 à 11 10	3,2	0,5	»	

TEMPS.	Débit de la lymphe de 5 en 5' en c. c.	Débit de la bile en c. c.	Suc pancréatique.	Observations.
à 11h10 : introduction de 50 c. c. de HCl à 5 °/oo dans le duodénum.				
11h10 à 11h15	3,3	0,8	22 gouttes.	
11 15 à 11 20	3,8	1,9	46 —	La pression n'est pas modifiée.
11 20 à 11 25	3,4	1,5	30 —	
11 25 à 11 30	3,3	1,1	33 —	
11 30 à 11 35	3,0	0,7	15 —	
11 35 à 11 40	2,8	0,7	8	
11 40 à 11 45	3,0	0,5	5 —	
11 45 à 11 50	2,7	0,5	»	
8 octobre 1902. — Chien de 20 kilogrammes. — *Morphine. Pneumogastriques coupés. Respiration artificielle.*				
3h30 à 3h35	1,4	0,3	»	
3 35 à 3 40	1,7	0,2	»	
3 40 à 3 45	1,9	0,3	»	
à 3h45 : introduction de 50 c. c. de HCl à 4 °/oo dans le duodénum.				
3h45 à 3h50	1,8	0,5	15 gouttes.	
3 50 à 3 55	1,9	0,7	12 —	
3 55 à 4 00	1,6	0,7	12 —	
4 00 à 4 05	1,8	0,6	8 —	

Conclusions.

1° L'introduction dans la circulation de l'extrait aqueux de l'intestin grêle (traité au préalable par HCl) engendre les phénomènes suivants : contractions muscu-

laires violentes, dyspnée intense de courte durée, chute passagère de la pression sanguine, forte sécrétion pancréatique, augmentation notable de l'écoulement de la bile, accroissement considérable du débit de la lymphe du canal thoracique.

L'extrait alcoolique de l'intestin a les mêmes effets, mais moins prononcés.

2° La lymphe formée provient exclusivement du foie.

3° Elle n'est pas due à la sécrétine, car l'extrait aqueux de la dernière portion de l'iléon est également lymphagogue.

Elle est vraisemblablement due aux albumoses et peut-être aussi aux sels biliaires.

4° On peut préparer, en traitant au préalable la muqueuse par l'alcool bouillant, un extrait de l'intestin, qui, tout en conservant son action sur le foie et le pancréas, perd tout pouvoir lymphagogue.

5° L'injection de l'extrait de la dernière portion de l'iléon n'a d'action ni sur le foie ni sur le pancréas.

6° La sécrétine formée par l'introduction d'une solution de HCl dans la lumière du duodénum détermine une augmentation de l'écoulement de la bile et une abondante sécrétion de suc pancréatique. Il semble donc bien que la sécrétine soit à la fois l'excitant spécifique du foie et du pancréas.

7° Le fonctionnement relativement intense de deux glandes volumineuses n'a pas pour conséquence une augmentation du débit de la lymphe.

Travail du laboratoire de physiologie
de l'Université de Liége.

—

Fig. 1. — Effet de l'injection de l'extrait acide (bouilli, neutralisé et filtré de la muqueuse du jéjunum.

Fig. 2. — Chien curarisé. Effet de l'injection de l'extrait acide du jéjunum bouilli, neutralisé et filtré.

Fig. 3. — Effet de l'injection de l'extrait acide (bouilli, neutralisé et filtré) de la d

Fig. 4. — Effet de l'injection de l'extrait de la muqueuse du jéjunum, après ligature des lymphatiques du foie.

Fig. 4. — Effet de l'injection de l'extrait de la muqueuse du jéjunum, après ligature des lymphatiques du foie.

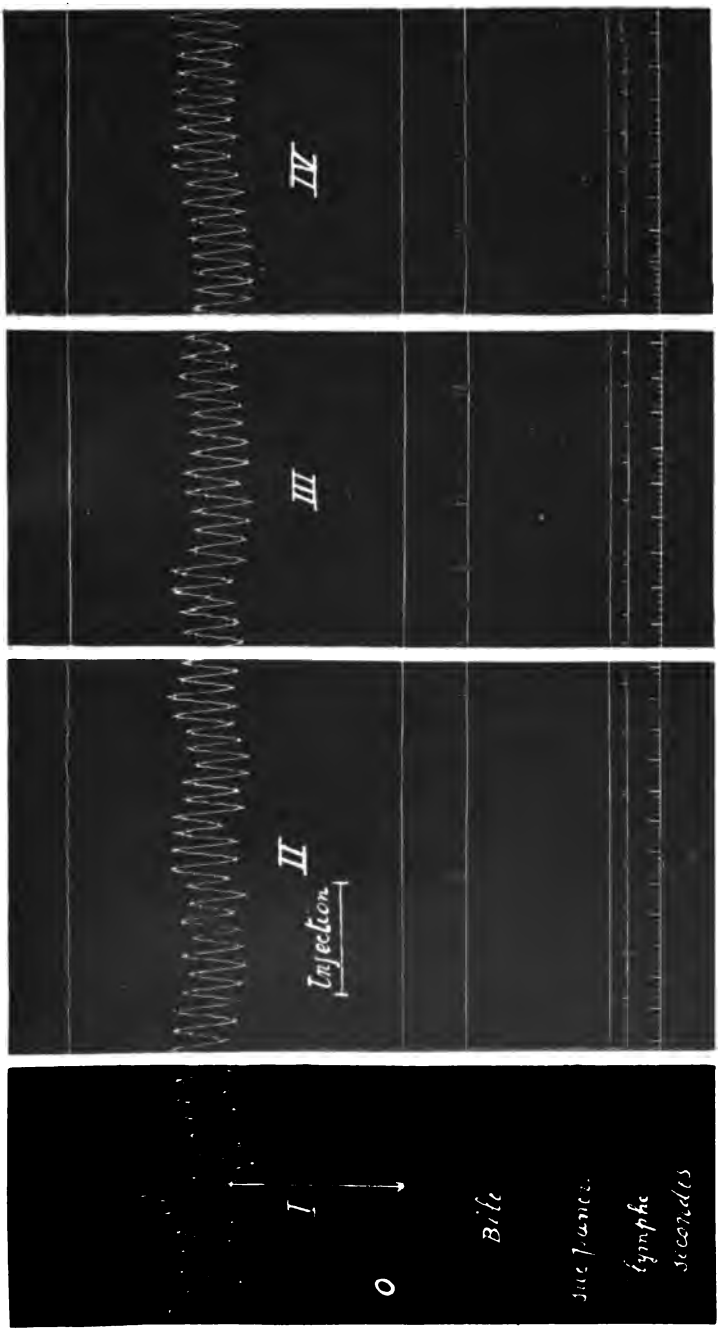


Fig. 8. — Effet de l'injection de 50 centimètres cubes d'une solution de HCl à 4 ‰ dans le duodénum : I, avant l'injection; II, pendant; III, 4 minutes après; IV, 7 minutes après.

Respiration périodique et courbes vaso-motrices chez le chien propeptoné; par le Dr P. Nolf.

Au cours d'essais d'immunisation de toute une série de chiens contre les injections intraveineuses de propeptone, j'eus plusieurs fois l'occasion d'observer une particularité qui n'a pas été signalée, à ma connaissance, par les physiologistes qui se sont occupés de recherches similaires.

Comme le phénomène observé est extrêmement net, il pourrait être utilisé à l'étude de faits du même genre, mais d'allure moins franche, que l'on observe parfois chez des animaux normaux ou dans d'autres conditions expérimentales. C'est pour cette raison que je le livre à la connaissance de ceux qu'il pourrait intéresser.

Les animaux en expérience recevaient habituellement par kilogramme 0gr,20 à 0gr,30 de propeptone de Grübler ou de peptone de Witte en solution à 10 %. L'injection, faite à la seringue, était poussée vivement. Dans ces conditions, la chute de pression artérielle est profonde et l'incoagulabilité persistante. Il peut se passer six heures et plus avant le retour à la coagulabilité normale. A ce moment, on faisait habituellement de la même manière une nouvelle injection de même valeur. Souvent, la coagulabilité du sang était influencée à nouveau, beaucoup moins que la première fois. La pression tombait et présentait au bout d'un certain temps des oscillations périodiques de grande amplitude embrassant un grand nombre de mouvements respiratoires.

Ces courbes rentrent donc dans la catégorie des courbes de troisième ordre ou de Sigmund Mayer, d'après la terminologie très claire de Léon Fredericq (1). Elles sont de même nature que celles décrites par Sigmund Mayer chez le lapin normal. Et l'analogie se complète par l'observation de ce qui se passe simultanément du côté de la respiration.

Knoll (2) et, indépendamment de lui, Rulot (3) ont attiré l'attention sur le parallélisme qui existe chez le lapin entre les grandes oscillations de la pression artérielle et le groupement périodique des mouvements respiratoires. A chaque période respiratoire correspond une courbe de pression, et le sommet de celle-ci coïncide avec le maximum d'activité respiratoire, c'est-à-dire avec le milieu de la période.

On ne peut douter de la nature vaso-motrice des courbes observées par ces auteurs. Elles sont dues à des variations de tonus du centre vaso-moteur général, provoquant périodiquement un resserrement ou une dilatation des vaisseaux du corps. Et le parallélisme entre ces courbes et les périodes respiratoires est un bel exemple de la synergie habituelle des centres vaso-moteur général

---

(1) Léon Fredericq, *Was soll man unter den Namen Traube-Hering'schen Wellen verstehen* (Archiv für Anat. u. Physiol., Phys. Abt., 351, 1887).

(2) Knoll, *Ueber periodische Athmungs- und Blutdruckschwankungen* (Sitzungsber. der Wien. Akad., Bd XCII, Abt. III, 439, 1885).

(3) Rulot, *Sur certaines oscillations périodiques de la pression sanguine* (Travaux du Laboratoire de physiologie de Liége, VI, 67, 1901).

et respiratoire. Quant à l'origine de ce double rythme, elle résiderait d'après Knoll dans une irritation à effet cumulatif des extrémités sensibles des nerfs de la peau, agissant également sur les deux centres. Rulot a démontré le peu de fondement de cette hypothèse. Il observe de plus que le chloral peut supprimer les périodes respiratoires en conservant les courbes de pression.

Il démontre l'origine vaso-motrice de ces dernières en excluant l'action mécanique des mouvements respiratoires. Ce n'est donc pas au centre respiratoire, agissant directement sur le centre vaso-moteur ou indirectement sur la circulation, grâce aux mouvements du thorax, qu'il faut rapporter l'origine première du phénomène.

Les deux centres présentent, dit Rulot, une activité rythmée associée, activité qui se manifeste sous l'action de causes encore mal définies.

L'avantage des courbes obtenues par la propeptone, c'est leur parfaite netteté. Elles sont incomparablement plus régulières et plus accentuées que celles étudiées par les auteurs précédents. Il suffit, pour s'en rendre compte, de comparer les figures publiées par Rulot et celle qui accompagne cette note.

Cette figure est suffisamment claire par elle-même pour se passer de commentaires. La seule remarque digne d'être faite, c'est que si l'on mesure exactement la situation de parties homologues des deux tracés, on constatera que la courbe vasculaire est en retard d'environ une seconde sur la période respiratoire. Dans certains cas, le retard de la courbe vasculaire est beaucoup plus considérable, variable d'ailleurs chez le même animal aux diffé-

rents moments de l'expérience et pouvant atteindre dix secondes.

Chez l'animal qui présenta le rythme respiratoire figuré dans la planche accompagnant cette note, les courbes vasculaires eurent une tendance à s'effacer quand monta la pression artérielle, pour reparaître à la suite d'une chute de pression consécutive à une saignée ; les courbes respiratoires subirent une évolution parallèle.

D'autres animaux, tout en montrant des oscillations de la pression artérielle aussi nettes, ne présentèrent aucun rythme périodique de la respiration. Du moins les tracés pneumographiques n'indiquent rien à cet égard. Mais sur ces tracés, les mouvements respiratoires sont précisément moins amples, soit que la respiration de l'animal fût plus faible ou l'instrument enregistreur moins sensible. Et comme ces observations furent faites accessoirement au cours d'autres expériences, je ne voudrais tirer aucune conclusion de faits trop peu analysés.

Il suffira d'ajouter, pour terminer, que le phénomène semble s'obtenir également bien chez des chiens préalablement morphinés ($^1/_2$-1 centigramme par kilogramme) ou non anesthésiés.

J'ai également pu le constater chez un chien qui avait reçu dans le péritoine une dose de peptone de Witte de 2 grammes par kilogramme d'animal. Déjà ébauché trois heures après l'injection, le phénomène devint extrêmement net à partir de la sixième heure.

—

FIG. 1. — Chien femelle de 6kgr,5, non anesthésié, ayant reçu une première injection de 20 c. c. de solution à 10 % de peptone de Witte à 10h40′ et une seconde de même valeur à 16h23′. Les deux injections se font à la seringue dans la jugulaire droite et l'observation commence à 16h46. Échelle manométrique en centimètres. Temps en secondes.

Contribution à l'étude de l'immunité propeptonique du chien; par le Dr P. Nolf.

On sait depuis l'expérience fondamentale de Schmidt Mühlheim (1) sur le résultat d'une injection intraveineuse de peptone, ou mieux de propeptone, que les changements de la pression artérielle et de la coagulabilité du sang disparaissent après quelques heures. Et qu'un chien qui vient ainsi de se remettre complètement de cette première injection, a acquis une résistance très grande contre une nouvelle administration du même produit. Il possède l'immunité contre l'injection intraveineuse de propeptone. Bien que les modifications que produit la propeptone introduite rapidement dans la circulation soient de nature encore très mystérieuse, les physiologistes s'y sont toujours vivement intéressés, ils ont compris l'importance et la portée générale probable de ces phénomènes, et de nombreux et très intéressants travaux leur furent consacrés.

Le point plus spécial de l'immunité propeptonique fut traité par divers savants. Et l'on voit poindre rapidement chez eux l'idée toute naturelle d'une analogie entre ce phénomène et les exemples d'immunité qui se multipliaient dans les laboratoires de bactériologie et de pathologie.

---

(1) Schmidt Mühlheim, *Beiträge zur Kenntniss des Peptons und seiner physiologischen Bedeutung* (Archiv für Anat. und Phys., Phys. Abt., 1880, p. 33).

Contejean (1) se place nettement à ce point de vue dans deux mémoires traitant de l'immunité propeptonique.

Déjà Fano (2) avait tenté d'expliquer l'immunité peptonique. Se basant sur le résultat de ses expériences bien connues sur le chien et sur le lapin, Fano avait émis l'opinion que l'incoagulabilité du sang consécutive à l'injection intraveineuse de peptone est due, non à la peptone même, mais à une substance inconnue, prenant naissance dans l'organisme après l'injection. Il faut une quantité suffisante de cette substance anticoagulante pour rendre le sang incoagulable, et Fano admettait qu'une première injection de peptone provoquait la mise en liberté de toute ou de presque toute la provision de substance anticoagulante existant dans l'organisme. Il fallait, d'après le physiologiste italien, environ vingt-quatre heures pour que l'organisme se refasse une quantité suffisante de substance anticoagulante. Et ce n'était qu'après le rétablissement de cette réserve, qu'une nouvelle injection de peptone pouvait produire son effet habituel.

Contejean cite dans son premier mémoire certaines expériences confirmatives de cette manière de voir. Il montre que l'injection préventive intrapéritonéale ou intrapleurale de quantités très considérables de propeptone n'augmente aucunement la résistance des chiens contre une injection intraveineuse ultérieure. Ces expériences confirment l'idée émise par Fano que l'incoagula-

---

(1) CONTEJEAN, *Influence des peptones sur la coagulabilité du sang* (ARCHIVES DE PHYSIOLOGIE, 1895, 5e sér., t. VII, pp. 45 et 245).

(2) FANO, *Das Verhalten des Peptons und Tryptons gegen Blut und Lymphe* (ARCHIV FÜR ANAT. UND PHYS., PHYS. ABT., 1881, p. 277).

bilité est due, non à la propeptone même, mais à une substance préexistant dans l'organisme et sécrétée après l'introduction brusque de la propeptone dans les veines.

Mais si l'incoagulabilité est bien le fait de cette substance inconnue, que pour la facilité de l'exposé nous appellerons toxine, il n'en résulte pas nécessairement que l'immunité propeptonique soit due à l'épuisement de la réserve de cette toxine. Et Contejean oppose à cette théorie de l'épuisement, la théorie de l'antitoxine. Il se peut, dit-il, que l'organisme réagisse vis-à-vis de la toxine qui circule dans ses vaisseaux en sécrétant une substance antagoniste, dont l'action neutraliserait celle de la toxine. Et l'immunité serait due à l'existence dans le sang d'une quantité suffisante de cette antitoxine.

Pour décider entre ces deux hypothèses, Contejean recourt à l'expérience suivante : Il injecte à des chiens, par la voie veineuse, du sang propeptoné, c'est-à-dire du sang fluide provenant d'un autre chien qui vient de recevoir de la propeptone. On sait que chez ce dernier animal, la propeptone disparaît rapidement de la circulation, de sorte qu'en injectant le sang propeptoné, Contejean se propose d'injecter une solution de toxine, sans propeptone. Les chiens qui ont reçu cette injection sont soumis ensuite à l'action de la propeptone. Or l'expérience prouve qu'ils ont acquis l'immunité vis-à-vis de celle-ci. Le résultat est donc en complet accord avec la théorie de l'antitoxine. Contejean tâche ensuite de mettre directement en évidence la présence d'une antitoxine chez les animaux immunisés. Un chien propeptoné, dont le sang est redevenu coagulable, est saigné. Le sérum de cet animal est injecté dans le péritoine d'un chien neuf et celui-ci est soumis, quelques heures

après, à l'action de la propeptone. Et de nouveau Contejean constate un certain degré d'immunité chez les chiens ainsi vaccinés.

Mais ici le résultat fut moins net, et bien qu'il ait été accepté sans vérification expérimentale par divers auteurs, il faut avouer que des deux expériences que Contejean cite à l'appui de sa manière de voir, la seconde seule possède quelque valeur démonstrative. Dans la première, l'injection de propeptone est faite tellement lentement à l'animal vacciné (elle dure un quart d'heure), qu'il faut se demander si elle est suffisante pour produire nécessairement l'incoagulabilité du sang d'un animal normal. D'ailleurs, la coagulabilité fut notablement retardée par cette injection, malgré la lenteur de celle-ci.

Après ces expériences, on pourrait croire que la cause fût jugée, et jugée dans le sens de la théorie de l'antitoxine. Mais il semble que Contejean lui-même ne fut pas convaincu complètement par les expériences qui viennent d'être exposées, car dans son second mémoire, il revient sur la même question. Il aborde le problème d'une autre manière. Voici l'idée qui le guide :

Si un animal doué d'immunité propeptonique (peu importe que celle-ci lui ait été conférée par l'administration de propeptone ou de sang propeptoné) doit cette immunité à une réaction de son organisme contre la toxine avec ou sans production d'antitoxine, il faut qu'il ait acquis la propriété de neutraliser ou de détruire la toxine. Il faut donc que du sang fluide propeptoné introduit dans son système vasculaire y récupère sa coagulabilité.

Contejean transfuse donc à un petit chien une quantité suffisante de sang propeptoné. Il lui confère ainsi l'immunité active contre la toxine. Quelques heures après, il

le saigne et lui transfuse en grande abondance du sang propeptoné. Une nouvelle saignée, suivie d'une nouvelle transfusion de sang propeptoné, remplace complètement le sang du petit chien par du sang propeptoné. Si maintenant on fait de temps en temps au petit chien une prise de sang, on constate que celui-ci reste aussi longtemps incoagulable dans l'organisme de l'animal qu'il l'eût été dans les vaisseaux du chien qui l'a fourni.

Un chien immunisé est donc resté sensible à la toxine; il ne la détruit ni ne la neutralise pas plus activement qu'un chien non préparé.

Contejean en conclut, par analogie, qu'un chien immunisé par administration directe de propeptone ne doit pas non plus son immunité à la formation d'antitoxine, mais à l'épuisement de sa provision de toxine. Une deuxième injection de propeptone ne produit plus celle-ci en quantité suffisante pour rendre le sang incoagulable. Il revient donc sans restriction à la théorie de Fano.

Contejean ne semble pas avoir remarqué ce qu'il y avait de contradictoire entre cette seconde opinion et les expériences du premier mémoire, surtout celle dans laquelle il confère l'immunité à un chien neuf, en lui injectant du sérum d'un animal doué d'immunité propeptonique.

La question de la nature de l'immunité propeptonique fut reprise avec les mêmes idées dirigeantes, empruntées aux théories générales de l'immunité, par deux savants allemands, Spiro et Ellinger (1), dans un travail étendu fait chez Hofmeister.

---

(1) Spiro et Ellinger, *Der Antagonismus gerinnungsbefördernder und gerinnungshemmender Stoffe im Blute und die sogenannte Peptonimmunität* (Zeitschrift für physiologische Chemie, XXIII, 121, 1897).

Spiro et Ellinger déclarent ne pas comprendre pourquoi la dernière expérience de Contejean ait amené cet auteur à changer de doctrine. D'après eux, il n'existe entre l'expérience de Contejean et la théorie de l'antitoxine aucune incompatibilité. Le sang propeptoné mélangé en proportion convenable au sang de l'animal doué d'immunité peut empêcher la coagulation de celui-ci, comme il s'oppose à la coagulation du sang normal. Et les auteurs allemands, en opérant le mélange *in vitro*, ont pu constater ce fait. C'est pour eux une simple question de dose.

A vrai dire, l'expérience ainsi présentée semble une simple confirmation de celle de Contejean, et ne détruit aucunement la conclusion de cet auteur. Pour être démonstrative, il eût fallu qu'elle fût plus complète. Et les auteurs allemands auraient dû montrer que le même volume de sang propeptoné empêche, d'une façon beaucoup plus active, la coagulation du sang normal que celle du sang emprunté à un animal doué d'immunité. C'est ce qu'ils n'ont pas fait.

L'argument principal que Spiro et Ellinger allèguent contre la théorie de l'épuisement, qui a les dernières préférences de Contejean, est le suivant. Quand on fait à un chien, vacciné par une première dose de propeptone, une nouvelle injection et que l'on recueille le lymphe s'écoulant du canal thoracique, on obtient, après cette seconde injection comme après la première, une lymphe incoagulable, tandis que le sang conserve la seconde fois toute sa coagulabilité.

Les physiologistes allemands reconnaissent cependant que cette lymphe de seconde édition n'est pas aussi active que celle d'une première injection. Mais ils attribuent cette différence à la présence, dans les humeurs du

second animal, d'un antagoniste qui neutralise l'effet de la substance anticoagulante.

A vrai dire, il existe une autre explication d'après laquelle le produit anticoagulant serait sécrété lors des deux injections, mais en quantité beaucoup moindre la seconde fois.

Contejean, Gley, Hédon et Delezenne ont démontré définitivement que la substance anticoagulante est sécrétée exclusivement par le foie.

Si l'on admet que la moitié de cette substance (que je continuerai à appeler toxine) passe dans le sang et la moitié dans la lymphe hépatique, il faut s'attendre à obtenir par le canal thoracique, dont le débit est constitué après une injection de propeptone par de la lymphe hépatique presque pure (Starling), une solution concentrée de toxine et par la carotide une solution infiniment plus diluée. Or, pour empêcher la coagulation, il faut une quantité suffisante de toxine. Rien d'extraordinaire donc à ce que, lors d'une production faible de celle-ci consécutive à une deuxième injection de propeptone, le sang reste coagulable et la lymphe perde sa coagulabilité. Il est absolument inutile de recourir à une substance antagoniste, douée de toutes les propriétés nécessaires pour expliquer tous les faits, substance antagoniste qui, lors d'une première injection, ne se produirait que tardivement et ne passerait pas dans la lymphe, s'y trouverait en faible concentration lors d'une seconde injection, mais serait en abondance dans le sang, etc.

D'ailleurs, Spiro et Ellinger rappellent eux-mêmes que Shore (1) a pu, en injectant de faibles quantités de

---

(1) Shore, *On the effect of peptone on the clotting of blood and lymph* (Journal of Physiol., 1890, t. XI, p. 561).

peptone à des chiens non immunisés, obtenir une lymphe complètement fluide, tandis que la coagulabilité du sang était très peu influencée. De sorte que Shore obtient exactement chez le chien normal ce que Spiro et Ellinger ont observé chez l'animal vacciné. Et d'après leur propre hypothèse, il n'existe pas de substance antagoniste dans le sang immédiatement après une première injection. Leur théorie se trouve donc ici en défaut, tandis que l'explication de Fano et Contejean s'adapte parfaitement à ce nouveau fait.

Tel est actuellement l'état de la question. A part certaines expériences de Contejean, dont la valeur semble avoir été mise en doute par cet auteur même, qui se rallia plus tard à la théorie de Fano, théorie de l'épuisement, tous les faits connus s'expliquent plus simplement et plus complètement par cette dernière.

Les quelques recherches qui seront exposées ici tendront à confirmer cette opinion.

A la suite d'expériences qui portèrent sur différents points de l'action des injections intravasculaires de propeptone, je fus amené à contrôler certains faits de Contejean. Le résultat ne répondit pas à l'attente. Alors furent instituées d'autres recherches dans le même sens, qui furent confirmatives des premières.

N'ayant ni l'intention ni le temps de pousser actuellement plus loin l'analyse des phénomènes, je publie dès maintenant quelques-unes de ces expériences peu nombreuses, à cause de la grande netteté de leur résultat.

Mais avant d'entrer dans le détail de celles-ci, il est nécessaire d'insister sur un point de technique, parce que de lui dépend probablement en grande partie la différence entre mes résultats et ceux de Contejean.

Tous les auteurs qui ont étudié les effets des injections intraveineuses de propeptone ont insisté sur la nécessité d'une vitesse suffisante d'injection. La vitesse de pénétration du produit dans le torrent circulatoire est beaucoup plus importante que la quantité injectée; et à condition d'aller assez lentement, on peut administrer par voie veineuse des quantités colossales de propeptone sans obtenir aucun effet. C'est ce que n'ignorait pas Contejean. Et cependant cet auteur semble avoir pour règle d'administrer le produit lentement et à grosses doses. Il injecte assez souvent 1 gramme par kilogramme et les injections durent 5, 10 et même 15 minutes. Ce mode d'administration peut avoir des inconvénients, surtout dans des études d'immunité. Si l'injection intraveineuse est particulièrement lente au début, les petites quantités de propeptone arrivant dans le sang peuvent être insuffisantes pour rendre le sang incoagulable, mais parfaitement suffisantes pour immuniser l'animal contre les dernières portions de la même injection, même si l'administration de celle-ci est accélérée. Ceci ressort de constatations que j'ai pu faire, comme aussi des recherches très consciencieuses et très complètes de Gley et Lebas (1), sur l'immunisation active contre la propeptone.

Par une administration suffisamment lente de 0gr,20 de peptone de Witte par kilogramme pour qu'elle restât sans effet sur la coagulation, Gley et Lebas obtinrent une immunité complète contre l'injection poussée vivement

(1) Gley et Lebas, *Immunité contre l'action de la peptone* (Archives de physiologie, 1897, 5e sér., t. IX, p. 848).

de 0gr,30. Ces auteurs purent, en recourant aux injections rapides, obtenir les effets habituels très marqués avec des doses beaucoup plus faibles (0gr,03 par kilogramme) que celles utilisées habituellement. Dans le cours de très nombreuses expériences, j'ai pu me convaincre de l'inutilité des fortes doses (0gr,5 et 1 gramme par kilogramme) que l'on employait anciennement. J'ai rarement injecté plus de 0gr,2 à 0gr,3, et bien que le nombre des chiens opérés dépassât la centaine, que les animaux fussent de toute taille, de toute race, de tout âge et de toute provenance, jamais je n'ai constaté chez eux d'immunité naturelle. Les uns étaient plus sensibles que les autres, mais tous montraient les effets très marqués de l'injection intraveineuse. On se souvient que Fano, tout en injectant des doses plus considérables, obtenait environ 6 °/₀ de cas d'immunité naturelle (1).

Il serait donc à désirer que les auteurs indiquassent dorénavant non seulement la quantité de propeptone injectée, mais aussi et surtout la durée de l'injection.

Le produit utilisé dans mes expériences fut la peptone de Witte en solution à 10 °/₀ dans de l'eau salée à 0.5 °/₀. L'injection fut habituellement poussée à la seringue, dans la veine jugulaire externe des animaux en expérience.

Les prises de sang furent faites à la carotide par une canule de verre rincée à la solution de chlorure sodique à 1 °/₀. On laissait écouler les premières gouttes de sang. On notait comme terme de coagulation le moment où le

(1) Tous les chiens utilisés étaient nourris exclusivement au pain de seigle. Le dernier repas était donné vingt-quatre heures avant l'expérience.

tube à réaction contenant l'échantillon de sang pouvait être retourné.

Les expériences de Delezenne semblent avoir définitivement prouvé que le phénomène vital qui aboutit à l'incoagulabilité du sang après l'injection de propeptone au chien se fait en deux temps :

Dans un premier temps, la propeptone pénétrant brusquement dans le torrent circulatoire, y produit une dissolution en masse des leucocytes (1). Dans un deuxième temps, les produits de la destruction leucocytaire arrivent dans le foie et cet organe réagit à cette irrigation anormale en sécrétant un produit qui rend le sang incoagulable. D'après Delezenne (2), le produit anticoagulant provient d'ailleurs des leucocytes, dont la destruction donne naissance à des produits favorisant la coagulation et à d'autres qui l'empêchent. Le foie bornerait donc simplement son rôle à retenir les substances coagulantes et à laisser passer leurs antagonistes. Quoi qu'il en soit du mécanisme intime de la formation de la substance anticoagulante, il semble assuré, après les nombreuses expériences de Delezenne, qu'il faut pour la produire la collaboration des leucocytes et du foie.

Il était donc tout indiqué, dans des recherches portant sur l'immunité propeptonique, de rechercher les changements que pouvaient avoir subis ces deux éléments chez l'animal vacciné.

---

(1) Delezenne, *Action leucolytique des agents anticoagulants* (Archives de physiologie, 1898, p. 508).

(2) Delezenne, *Rôle du foie et des leucocytes dans le mode d'action des substances anticoagulantes* (Archives de physiologie, 1898, p. 568).

Et une méthode simple s'offrait pour différencier les leucocytes et le foie. Il suffisait de remplacer le sang de l'animal vacciné par celui d'un animal normal et réciproquement le sang de l'animal normal par celui du vacciné. Par le premier échange, on fournissait à l'animal vacciné des leucocytes normaux, tout en ne touchant pas au foie; par le second, on transportait chez un animal sain toutes les propriétés nouvelles que pouvaient avoir acquises les liquides et les éléments figurés du sang. Ces animaux ainsi préparés étaient alors soumis à l'injection de propeptone.

Dans l'expérience I, on a surtout voulu étudier ce que devenait l'immunité d'un animal solidement immunisé par plusieurs injections rapides de propeptone, quand on remplace son sang par celui d'un chien normal. L'expérience démontre que l'immunité n'est en rien modifiée. Si donc les leucocytes ont subi des modifications pendant les injections antérieures, s'il existe une immunité leucocytaire, il semble donc, d'après cette expérience, que ces transformations sont accessoires et qu'il importe assez peu, au point de vue de l'animal en possession de l'immunité propeptonique, que le liquide circulant dans ses vaisseaux soit son propre sang ou celui d'un chien normal.

En un mot, cette expérience est un premier argument en faveur de l'idée que l'immunité propeptonique est confinée dans les solides de l'organisme et non dans les liquides (liquides contenant les leucocytes).

Mais l'expérience avait un autre but. Le sang du premier animal fut injecté à deux autres chiens. Le chien C reçut un mélange de sang et de propeptone. Le chien B reçut le sang d'abord, la propeptone ensuite. Dans aucun

cas, on ne put déceler une action antitoxique quelconque de ce sang. Les animaux qui le reçurent se comportèrent comme des animaux normaux.

Voici d'ailleurs le protocole détaillé de cette expérience :

EXPÉRIENCE I.

Jeune chien A de 3kgr,5.

Pression carotidienne : 16cm,5 de mercure.

A 11 h. 43 m., prise de sang, coagulé à 11 h. 49 m.

A 11 h. 55 m., injection, en douze secondes, de 10 centimètres cubes de solution à 10 °/o de peptone de Witte.

A 11 h. 58 m., pression carotidienne : 4cm,2. Sang incoagulable.

A 12 h. 50 m., prise de sang, coagulé après six heures.

A 14 h. 15 m., prise de sang, coagulé à 14 h. 22 m. Pression carotidienne : 13cm,8.

A 14 h. 29 m., deuxième injection de 10 centimètres cubes de peptone en dix secondes. La pression carotidienne tombe de 13cm 8 à 3cm,3 (14 h. 30 m.).

A 14 h. 34 m., prise de sang, coagulé à 15 h. 15 m.

A 14 h. 55 m., prise de sang, coagulé à 15 heures.

A 15 h. 3 m., pression carotidienne : 15cm,1. A ce moment, troisième injection, en sept secondes, de 10 centimètres cubes de peptone. La pression tombe à 6cm,8.

A 15 h. 8 m., prise de sang, coagulé à 15 h. 14 m.

A 15 h. 32 m., pression carotidienne : 13cm,8. A ce moment, quatrième injection, en dix secondes, de 10 centimètres cubes de peptone.

A 15 h. 38 m., prise de sang, coagulé à 15 h. 46 m.

A 15 h. 55 m., on fait une saignée de 86 centimètres cubes de sang, remplacés immédiatement par une transfusion directe de la carotide du chien B à la jugulaire de A. La valeur de la transfusion, déterminée par pesée de A avant et après, se monte à 82 grammes. A 16 h. 20 m., on fait à A une nouvelle prise de 90 centimètres cubes de sang, qui sont remplacés par 55 grammes du sang de B.

A 16 h. 44 m., on prélève un échantillon de sang à A. Coagulation à 16 h. 46 ½ m.

A 16 h. 56 m., pression carotidienne : 11cm,3.

Cinquième injection, en dix secondes, de la solution à 10 °/o de peptone de Witte.

A 16 h. 58 m., pression aortique à 7cm,8.

A 16 h. 59 m., prise de sang, coagulé à 17 h. 4 m.

Chien B. 6kgr,5.

A 15 h. 26 m., prise de sang, coagulé à 15 h. 29 m.

A 16 heures, saignée de 82 grammes de sang.

A 16 h. 20 m., nouvelle saignée de 55 grammes de sang. Le produit de ces deux saignées successives passe par transfusion dans les vaisseaux du chien A.

A ce moment, on injecte rapidement dans la jugulaire du chien B 40 centimètres cubes du sang défibriné de la première saignée de A, et on lui injecte pareillement, à 17 h. 5 m., les 90 centimètres cubes provenant de la deuxième saignée de A.

A 17 h. 20 m., prise de sang, coagulé à 17 h. 25 m.

A 17 h. 33 m., pression carotidienne : 13cm,8.

A 17 h. 34 m., injection, en quinze secondes, de 20 centimètres cubes de la solution à 10 °/o de peptone de Witte.

A 11 h. 37 m., pression carotidienne : 2cm,4.

A 17 h. 45 m., prise de sang, qui est complètement fluide après vingt-quatre heures et ne coagule qu'après quarante-huit heures.

A 18 h. 22 m., pression carotidienne : 6cm,6. L'animal est plongé dans un sommeil profond.

Chien C. 3 kilogrammes.

Le lendemain, on injecte à un jeune chien de 3 kilogrammes (chien C) un mélange, maintenu pendant une heure et demie à la température ordinaire, de 40 centimètres cubes de sang défibriné, provenant d'une partie de la première saignée de A, et de 5 centimètres cubes d'une solution à 20 °/o de peptone de Witte.

A 16 h. 16 m., prise de sang, coagulé à 16 h. 19 m.

A 16 h. 32 m., pression carotidienne : 18cm,2.

A 16 h. 33 m., injection, en neuf secondes.

A 16 h. 33 m., pression carotidienne : 9 centimètres.

A 16 h. 38 m., prise de sang, complètement fluide après vingt-quatre heures. Après trente-six heures, caillot rouge, plasma fluide.

Dans deux autres expériences, on s'attacha à remplacer complètement le sang d'un petit animal normal par celui d'un grand chien, mis en immunité propeptonique. On saignait le petit chien, on lui transfusait du sang de l'animal vacciné, on lui faisait une nouvelle saignée, suivie de nouvelle transfusion, et cette pratique était recommencée jusqu'à ce que l'on pût admettre que c'était du sang pur de chien vacciné qui circulait dans les vaisseaux de l'animal normal. Après cette préparation, on injectait à celui-ci la dose habituelle de propeptone. Les deux fois, le résultat fut absolument net. L'injection de propeptone agit sur l'animal transfusé, comme si ce dernier n'avait subi aucun traitement préalable. Voici le protocole détaillé d'une de ces expériences :

EXPÉRIENCE II.

Un chien femelle de 22kgr,5 A, anesthésié par 11 centigrammes de morphine, est saigné à 9 h. 45 m. Sang coagulé à 9 h. 47 m.

A 9 h. 50 m., on lui injecte, d'un jet, 45 centimètres cubes de la solution à 10 °/o de peptone de Witte

A 9 h. 52 m., prise de sang, complètement fluide après vingt-quatre heures. Après trente-six heures, caillot rouge mou, plasma liquide.

A 14 h. 28 m., prise de sang, coagulé à 21 h. 20 m.

A 15 h. 25 m., prise de sang, coagulé à 17 h. 30 m.

A 16 heures, prise de sang, coagulé à 16 h. 45 m.

A 16 h. 24 m., prise de sang, coagulé à 16 h. 27 m.

A 16 h. 28 m., deuxième injection rapide de 45 centimètres cubes de propeptone.

A 16 h. 30 m., prise de sang, coagulé le lendemain matin.

A 16 h. 46 m., prise de sang; le lendemain matin, caillot mou.

A 17 h. 28 m., prise de sang, coagulé à 21 heures (?).

A 18 h. 5 m., prise de sang, coagulé à 21 heures (?).

A 18 h. 44 m., prise de sang, coagulé à 18 h. 47 m.

A 18 h. 50 m., troisième injection de 45 centimètres cubes.

A 18 h. 53 m., prise de sang, coagulé à 21 heures.

A 19 h. 37 m., prise de sang, coagulé à 19 h. 41 m.

A cause de l'heure avancée, on ne fait plus de nouvelle injection. L'animal peut d'ailleurs être considéré (si on le compare à d'autres, traités de la même façon) comme en état d'immunité absolue contre une nouvelle injection de même valeur.

On établit alors une communication entre une de ses carotides et la veine jugulaire d'un petit chien B.

Jeune chien B de 2kgr,150 ayant reçu 1 centigramme de morphine.

A 20 heures, prise de sang, coagulé à 20 h. 7 m.

A 20 h. 12 m., pression dans la carotide : 17 centimètres de mercure.

A 20 h. 13 m., pendant que s'inscrivent la pression et la respiration de B, on fait à B une transfusion de 45 grammes de sang de A (durée de la transfusion : vingt secondes). A peine une très légère accentuation des mouvements respiratoires. La pression artérielle s'élève; à 20 h. 14 m., elle est de 21cm,5.

A 20 h. 15 m., prise de sang, coagulé à 20 h. 18 m.

A 20 h. 32 m., on enlève à B 85 centimètres cubes de sang, qui sont remplacés approximativement par une transfusion équivalente du sang de A.

A 20 h. 41 m., on soustrait à B de nouveau 85 centimètres cubes de sang, qui sont remplacés de la même manière.

A 20 h. 50 m., on prélève encore 105 centimètres cubes de sang à B, avec nouvelle transfusion.

A 20 h. 55 m., on fait une dernière saignée de 55 centimètres cubes à B, suivie d'une dernière transfusion. Après celle-ci, que l'on fait plus copieuse que la précédente, le chien B pèse 2kgr,170, soit 20 grammes de plus que le poids initial.

On peut admettre que c'est du sang pur de A qui circule dans les vaisseaux de B.

A 21 h. 14 m., la pression carotidienne de B est de 15cm,5.

On lui fait à ce moment une injection de 4 centimètres cubes de solution à 10% de peptone de Witte; l'injection dure huit secondes. Elle est suivie des phénomènes habituels : agitation, dyspnée intense, chute de pression. A 21 h. 15 m., la pression carotidienne est de 2cm,4.

Un échantillon de sang pris à 21 h. 15 m. reste complètement fluide pendant trente-six heures. Après quarante-huit heures, caillot rouge incomplet. Le chien meurt peu après, de paralysie respiratoire.

Ces expériences prouvent donc :

1° Que l'on peut remplacer le sang d'un animal doué d'immunité propeptonique par celui d'un animal normal, sans influencer le moins du monde sa résistance à l'action de la propeptone;

2° Que l'on peut substituer au sang d'un animal normal celui d'un animal vacciné sans diminuer en quoi que ce soit la susceptibilité du premier vis-à-vis de la propeptone.

Les deux propositions s'accordent et se complètent pour démontrer que si quelque chose est changé dans l'organisme du chien vacciné, ce ne sont pas les humeurs, mais les solides.

Pour rendre cette démonstration plus frappante encore, on peut recourir à l'expérience suivante : On prend deux animaux de même taille. On donne à l'un d'eux une solide immunité propeptonique. Puis, deux ou trois heures après la dernière injection, on établit une circulation croisée entre cet animal et l'autre qui n'a pas reçu d'injection. La circulation croisée se fait de carotide du chien A à jugulaire du chien B, et réciproquement de carotide de B à jugulaire de A, par l'intermédiaire de canules de verre et de tubes en caoutchouc préalablement remplis de liquide physiologique.

On la fait durer cinq minutes, temps suffisant pour opérer le mélange complet des deux sangs. Ensuite on éprouve la sensibilité des deux animaux à l'action de la propeptone.

Voici le résultat d'une expérience de ce genre :

EXPÉRIENCE III.

Chien A mâle de 10 kilogrammes.

A 9 h. 32 m., pression carotidienne : 17cm,5.

A 8 h. 46 m., prise de sang, coagulé à 8 h. 48 m.

A 9 h. 23 m., numération des leucocytes : 8,500 par millimètre cube.

A 9 h. 33 m., injection, en huit secondes, de 25 centimètres cubes de solution à 10 °/o de peptone de Witte. La pression tombe à 4cm,6.

A 9 h. 35 m., numération des leucocytes : 650 par millimètre cube.

A 9 h. 37 m., prise de sang, complètement fluide après quarante-huit heures.

A 11 h. 36 m., prise de sang, coagulé le lendemain matin.

A 12 h. 47 m., prise de sang, coagulé à 12 h. 50 m.

A 12 h. 53 m., numération des leucocytes : 14,950 par millimètre cube. Pression carotidienne : 15cm,8.

A 13 h. 6 m., injection, en dix secondes, de 30 centimètres cubes de peptone. La pression carotidienne tombe à 6cm,3. Une numération de leucocytes faite à 13 h. 9 m. en donne 4,900 par millimètre cube.

A 13 h. 11 m., prise de sang, coagulé à 13 h. 29 m.

A 13 h. 26 m., prise de sang, coagulé à 13 h. 30 m.

A 13 h. 36 m., injection, en sept secondes, de 25 centimètres cubes de peptone. La pression tombe de 12cm,4 à 9cm,2, pour se relever immédiatement.

A 13 h. 37 m., prise de sang, coagulé à 13 h. 41 m.

L'animal est en immunité propeptonique complète.

A 15 h. 30 m., prise de sang, coagulé à 15 h. 36 m.

A 16 h. 56 m., la pression carotidienne de A est de 13cm,2.

A 16 h. 57 m., on établit la circulation croisée avec B; elle dure jusqu'à 17 h. 2 m. 30 s. L'animal reste tranquille. La pression est alors de 12cm,2. Pendant la circulation croisée, les pressions et les phénomènes respiratoires s'enregistrent au kymographe.

A 17 h. 5 m., prise de sang, coagulé à 17 h. 6 m.

A 17 h. 9 m., injection, en quatorze secondes, de 25 centimètres cubes de propeptone. La pression tombe à 6cm,9.

A 17 h. 10 1/2 m., prise de sang, coagulé à 17 h. 11 m.

A 17 h. 19 m., prise de sang, coagulé à 17 h. 20 m.

A 17 h. 36 m., prise de sang, coagulé à 17 h. 37 1/2 m.

Chien B femelle de 7kgr,5.

A 16 h. 38 m., prise de sang, coagulé à 16 h. 44 m.

A 16 h. 56 m., pression carotidienne : 20cm,3.

A 16 h. 57 m., établissement de la circulation croisée avec A. B reste paisible. En pinçant plus ou moins les deux tubes de caoutchouc établissant la continuité vasculaire entre les deux animaux, on règle l'afflux du sang d'un animal à l'autre. Il faut s'arranger de façon que la pression de A, prise comme repère, reste constante. Si l'opération est bien menée, l'animal B, beaucoup plus sensible que A aux faibles variations de pression, reste bien tranquille pendant toute la durée de la transfusion. C'est ce qui eut lieu dans le cas actuel.

Après la circulation croisée, à 17 h. 3 m., la pression de B est de 20cm,4. Elle n'a donc pas sensiblement varié.

A 17 h. 7 m., prise de sang, coagulé à 17 h. 8 m.

A 17 h. 18 m., on fait à B, en huit secondes, une injection de 15 centimètres cubes de peptone.

La pression tombe de 19cm,8 à 4cm,5, pour se relever très lentement (10cm,8 à 17 h. 41 m.).

A 17 h. 20 m., prise de sang, complètement fluide après quarante-huit heures.

A 17 h. 39 m., prise de sang, complètement fluide après vingt-quatre heures.

La façon de se comporter des chiens A et B après la circulation croisée qui fut de durée assez longue pour produire le mélange complet de leur sang, est absolument différente.

L'animal A est resté en immunité absolue vis-à-vis de l'injection d'une dose de peptone de Witte de 0gr,25 par kilogramme, tandis que le chien B a montré à la dose de 0gr,20 par kilogramme la sensibilité d'un chien complètement neuf.

Il est bon de faire observer ici que la circulation croisée ne s'accompagna chez B d'aucune manifestation ni du côté de la respiration, ni du côté de la circulation.

Le résultat de l'expérience est donc extrêmement net. La circulation croisée, même quand elle dure assez longtemps pour identifier la constitution morphologique et chimique des liquides circulant dans les vaisseaux des deux animaux, est absolument incapable de transporter à l'animal neuf une parcelle de l'immunité de l'animal vacciné.

Ce n'est donc pas dans un état particulier des humeurs de ce dernier, mais dans les modifications de ses organes et particulièrement dans celles du foie, qu'il faut chercher la raison de la résistance si nette de l'animal vacciné.

Mais pour que les expériences de transfusion et de circulation croisée donnent un résultat aussi net, il faut que deux conditions soient remplies:

Il faut d'abord que l'immunité soit donnée par des doses de propeptone pas trop considérables;

Il est nécessaire ensuite qu'une période de temps assez longue sépare le moment de la dernière injection de celui de la circulation croisée.

Si ces précautions ne sont pas prises, il arrivera que l'animal neuf transfusé possède après la circulation croisée, si pas l'immunité complète, du moins une certaine résistance à l'action de la propeptone.

L'expérience suivante montre l'influence perturbatrice des fortes quantités de propeptone.

EXPÉRIENCE IV.

Chien mâle de 5kgr,5.

A 9 h. 56 m., prise de sang destinée à la numération des globules blancs : 11,100 par millimètre cube.

A 9 h. 57 m., prise de sang, coagulé à 10 heures.

Pression carotidienne de 18cm,1.

A partir de 10 h. 10 m., injection lente d'une solution à 10 °/₀ de peptone de Witte. Pendant les dix premières minutes, la vitesse moyenne est de 0cc,4 par minute. Dans les périodes suivantes de vingt minutes, elle prend successivement les valeurs de 0cc,45, 0cc,73 et 1cc,27. Elle prend fin à 11 h. 21 1/2 m. A ce moment, on a injecté 55 centimètres cubes. La pression carotidienne a subi une chute progressive qui l'amène à 8cm,1 à 11 h. 21 m., et qui s'accuse encore davantage après la fin de l'injection; à 12 h. 26 m., elle est de 5cm,8.

Le sang, examiné à différentes reprises, reste coagulable pendant toute la durée de l'injection. Des prises faites à 10 h. 18 m., à 10 h. 47 m., à 11 h. 2 m., à 11 h. 24 m., coagulent respectivement après deux, deux et demie, deux et demie et trois minutes. Une numération de leucocytes dans un échantillon prélevé à 11 h. 28 m. donne 1,950 leucocytes par millimètre cube.

A 12 h. 26 m., on fait une injection rapide de 15 centimètres cubes de solution de peptone, en 19 secondes. La pression carotidienne tombe de 5cm,8 à 3cm,4, sans tendance ultérieure à la hausse. Dans ces conditions, l'animal est menacé de mort à bref délai, par anémie des centres bulbaires et asphyxie consécutive. On lui fait la respiration artificielle jusqu'à 14 h. 30 m. A ce moment, la pression est remontée à 6cm,8. Le tracé manométrique présente de larges ondulations vaso-motrices. Une prise de sang faite à 12 h. 16 m., avant l'injection, coagule à 12 h. 20 m.

A 12 h. 29 m., prise de sang, coagulé à 12 h. 33 m.

A 14 h. 43 m., prise de sang, coagulé à 14 h. 46 1/2 m.

A 15 h. 29 m., on établit la circulation croisée avec le chien B, jusqu'à 15 h. 33 m.

La circulation est réglée par pincement du tube établissant la communication entre la carotide de B et la jugulaire de A, de façon que la pression de A reste sensiblement constante, de sorte que B, dont la pression est initialement beaucoup plus forte, ne se vide pas de tout son sang dans les vaisseaux de A.

A 15 h. 29 m., la pression carotidienne de A est de 7 centimètres de mercure Après la circulation croisée, elle est de 6cm,3, ce qui fait donc croire que A a perdu plus de son propre sang qu'il n'en a reçu de B. Pendant la transfusion, A reste très calme.

A 15 h. 38 m., prise de sang, coagulé à 15 h. 43 m.

A 16 h. 2 m., injection en neuf secondes de 15 centimètres cubes de peptone. La pression carotidienne tombe de 7cm,6 à 4cm,8.

A 16 h. 3 1/2 m., prise de sang, coagulé à 16 h. 33 m.

A 16 h. 22 m., prise de sang, coagulé à 16 h. 43 m.

A 16 h. 41 m., prise de sang, coagulé à 16 h. 52 m.

A 17 h. 1 m., prise de sang coagulé à 17 h. 21 m.

A ce moment, la pression est de 7 centimètres.

Chien B de 5 kilogrammes.

A 15 h. 10 m., prise de sang, coagulé à 15 h. 16 m.

A 15 h. 29 m., établissement de la circulation croisée avec A. Au début de celle-ci, B réagit violemment par de l'agitation généralisée, de la dyspnée violente, des aboiements. Sa pression tombe progressivement de 20cm,1 de mercure à 9cm,4. A la fin de la circulation croisée, l'animal est calmé et respire superficiellement.

Ne dort pas.

A 15 h. 37 m., prise de sang, coagulé à 15 h. 43 m.

A 15 h. 54 m., injection, en onze secondes, de 15 centimètres cubes de peptone. La pression tombe de 12cm,8 à 2cm,8. Peu de dyspnée.

A 15 h. 56 m., prise de sang de B, coagulé à 16 h. 4 m. Fibrinolyse déjà forte à 19 heures. Le lendemain matin à 10 heures, le sang est complètement fluide.

A 16 h. 24 m., prise de sang qui reste fluide le soir et présente le lendemain à 10 heures quelques légers caillots pariétaux.

A 16 h. 42 m., prise de sang, qui fournit un léger caillot pariétal le soir, pas sensiblement augmenté à 10 heures le lendemain matin.

A 17 h. 2 m., prise de sang, ayant fourni à 19 heures un caillot pariétal volumineux. Le lendemain à 10 heures, coagulation presque complète.

A 17 heures, la pression carotidienne est de 13cm,2.

Bien que la dernière injection de propeptone à l'animal A ait été faite à 12 h. 26 m. et que la circulation croisée ait été établie seulement à 15 h. 29 m., c'est-à-dire trois heures après, on constate chez l'animal B une certaine résistance à l'action de la propeptone. Du sang

pris deux minutes après l'injection de celle-ci est toujours coagulable. Le sang pris trente minutes après n'est pas complètement fluide pendant au moins vingt-quatre heures, comme le serait sûrement celui d'un animal normal.

Mais la circulation croisée ne s'est point passée sans incidents. Si, pendant qu'elle était établie, A est resté impassible et muet, B s'est violemment agité, a été pris de forte dyspnée et sa pression artérielle a subi une forte chute. Bref, il a présenté, sauf l'incoagulabilité du sang, tous les symptômes d'un empoisonnement par la propeptone.

Je n'hésite donc pas à attribuer la faible immunité qu'il a présentée lors d'une injection ultérieure de ce produit, à l'action vaccinante de petites quantités de propeptone persistant dans le sang de A au moment de la transfusion.

On objectera immédiatement l'opinion classique datant des travaux de Schmidt-Mühlheim et de Fano, d'après laquelle la propeptone disparaît rapidement du sang après injection dans les veines. Mais Starling (1) a montré qu'on avait exagéré considérablement la vitesse de cette disparition.

Il a mis en lumière les défauts des procédés de recherche de la propeptone dans le sérum ou le plasma employés avant lui et en a proposé un nouveau qui semble plus rigoureux. En l'appliquant à la recherche de la propeptone dans le plasma de chiens ayant reçu par kilo-

---

(1) STARLING, *Lymph secretion* (JOURNAL OF PHYSIOLOGY, 1893, t. XIV, p. 131).

gramme de 30 à 50 centigrammes de propeptone dans les veines, Starling constate la disparition totale du produit après cinquante minutes au minimum. Dans un cas, le plasma contenait 0.04 % de propeptone soixante-dix minutes après l'injection. Or si l'on songe que l'animal A de l'expérience précédente a reçu 7 grammes de peptone de Witte, ce qui fait 1gr,27 par kilogramme, on est en droit d'admettre qu'il existe encore chez lui, après trois heures, de faibles quantités de propeptone dans le sang.

D'autre part, Gley et Lebas ont établi que des doses très faibles (0gr,01 par kilogramme) injectées rapidement peuvent conférer l'immunité contre une dose forte sans rendre elles-mêmes le sang incoagulable.

Dans ces cas, le sang recueilli après l'injection de la dose forte se coagule, mais subit ultérieurement la fibrinolyse (Gley et Lebas).

Or, c'est précisément ce qui s'est présenté pour la première prise de sang du chien B, faite deux minutes après l'injection de peptone.

Tout donc dans l'expérience, les phénomènes se produisant lors de la transfusion et ceux relatifs à la coagulation, concorde pour faire admettre l'interprétation précédente.

Le fait suivant, relatif à une expérience de circulation croisée, dans laquelle l'immunisation fut obtenue par trois injections rapides d'environ 0gr,30 par kilogramme chacune, est très convaincant à cet égard.

EXPÉRIENCE V.

Chien A de 6kgr,5.

A 10 h. 27 m., prise de sang, coagulé à 10 h. 30 m.

A 10 h. 38 m., injection, en six secondes, de 20 centimètres cubes

de solution à 10°/₀ de peptone de Witte. La pression carotidienne tombe de 17cm,6 à 3cm,5.

A 10 h. 51 m., prise de sang, fluide après quarante-huit heures.

A 11 h. 36 m., prise de sang, fluide après quarante-huit heures.

A 12 h. 37 m., prise de sang. Après vingt-quatre heures, quelques caillots pariétaux. Coagulé après quarante-huit heures.

A 14 h. 48 m., prise de sang, coagulé à 20 heures. Pression : 16cm,8.

A 15 h. 45 m., prise de sang, coagulé à 16 h. 10 m.

A 16 h. 10 m., prise de sang, coagulé à 16 h. 21 m.

A 16 h. 22 m., injection, en six secondes, de 20 centimètres cubes de peptone. La pression carotidienne tombe de 16cm,8 à 6cm,6.

A 16 h. 25 m., prise de sang, coagulé à 16 h. 40 m. (?)

A 16 h. 44 m., prise de sang, coagulé à 16 h. 49 m.

A 16 h. 52 m., nouvelle injection, en cinq secondes, de vingt centimètres cubes de peptone.

A 16 h. 55 m., prise de sang, coagulé à 17 heures.

A 17 h. 30 m., prise de sang, coagulé à 17 h. 32 1/2 m.

A 17 h. 50 m., pression carotidienne : 10cm,8.

De 17 h. 51 m. à 17 h. 56 1/2 m., circulation croisée, qui ne s'accompagne pas de dyspnée chez A, mais d'une chute de pression. Celle-ci est de 6cm,9 à la fin de la transfusion et de 7cm,4 à 15 h. 57 m. Cette chute est due à ce que, vers la fin de l'expérience, l'artère carotide de B s'est tordue sous la canule, de sorte que, pendant quelque temps, B n'envoya plus de sang à A, tandis qu'il continuait à en recevoir.

A 18 h. 13 m., pression carotidienne : 8cm,4. Une injection de 20 centimètres cubes de peptone, faite en cinq secondes, n'influa pas sur la pression.

A 18 h. 14 m., prise de sang, coagulé à 18 h. 17 m.

Chien B de 6 kilogrammes.

A 17 h. 50 m., pression carotidienne : 17cm,8.

De 15 h. 51 m. à 15 h. 56 1/2 m., circulation croisée.

Immédiatement après l'établissement de celle-ci, la pression de B subit une chute profonde jusque 5cc,6; en même temps, l'animal est pris d'agitation et de dyspnée, puis s'endort. A la fin de la circulation croisée, la pression est de 12cm,6.

A 18 h. 1 m., prise de sang, non-coagulé à 20 heures, à part quelques filaments pariétaux. Coagulé complètement le lendemain matin.

A 18 h. 19 m., prise de sang, coagulé à 18 h. 26 m.

A 18 h. 19 m., pression carotidienne : 12cm,8.

A 18 h. 29 m., injection, en huit secondes, de 18 centimètres cubes de solution de peptone. Violente dyspnée et agitation. Chute de pression à 3cm,4.

A 18 h. 31 m., prise de sang. Le lendemain à 11 heures, pas de coagulation ; à 19 heures, même résultat.

Le surlendemain, caillot mou.

La dernière injection de peptone à l'animal A précéda d'une heure l'établissement de la circulation croisée. Celle-ci s'accompagna encore une fois d'agitation et de dyspnée chez B, tandis que A restait parfaitement calme. La pression artérielle de B subit une forte chute, bien qu'il reçut de A plus de sang qu'il ne lui en envoya. Ce mélange assez imparfait du sang de B avec celui de A et probablement aussi le reliquat dans le sang de A d'une quantité anormalement considérable de propeptone, ont permis d'observer chez B une manifestation plus caractéristique encore de cette substance. Le sang de B recueilli immédiatement après la transfusion présenta un retard très considérable de coagulation. Loin d'immuniser B contre l'action de la propeptone, le sang de A avait, au contraire, produit chez B tous les effets habituels de celle-ci : dyspnée et agitation suivies de somnolence, chute de pression, retard de coagulation du sang.

Il est très intéressant de constater ainsi qu'un animal doué d'immunité peut contenir dans son sang une quantité de propeptone suffisante pour produire chez un animal neuf tous les symptômes de l'injection intraveineuse de ce produit.

On pourrait s'étonner de la différence existant entre la coagulabilité du sang de A et de B immédiatement après

la transfusion, celui de A étant resté coagulable, celui de B cessant de l'être. C'est, comme il a été dit plus haut, probablement en partie à la torsion de l'artère carotide de B sous la canule, rendant moins complet le mélange des deux sangs, qu'il faut attribuer ce fait. Mais il ne faut pas oublier non plus que plusieurs auteurs ont signalé qu'après l'injection de doses faibles de propeptone, il faut plusieurs minutes avant que l'action de cette substance sur la coagulation du sang se soit complètement développée. On a vu un nouvel exemple d'une sécrétion lente d'antithrombine dans l'expérience IV. Commencée pendant la circulation croisée, la sécrétion de la substance anticoagulante dans l'organisme de B s'est donc poursuivie après rupture de la continuité vasculaire entre A et B, et la substance anticoagulante s'amassant, dès lors, dans l'organisme de B, y produisit son effet habituel.

Les expériences précédentes, très claires et très simples, concourent toutes au même but : c'est bien l'ancienne théorie de Fano, la théorie de l'épuisement, qui doit expliquer l'immunité propeptonique du chien. En aucun point, on ne voit poindre la moindre fonction antitoxique.

Cette proposition ne peut cependant être aussi affirmative qu'à la condition de se limiter à l'immunité propeptonique habituellement étudiée jusqu'ici, celle que l'on confère par l'injection rapide d'une dose moyenne. Mais l'on sait que les chiens peuvent présenter dans d'autres circonstances soit l'immunité complète, soit une plus forte résistance. L'injection très lente d'une dose moyenne ou forte, l'injection rapide d'une dose insuffisante pour produire par elle-même des effets toxiques et même la digestion des albuminoïdes seraient, d'après plusieurs

auteurs, autant de conditions qui créeraient l'immunité propeptonique. Il est peu probable que ces différents états de résistance puissent être identifiés, et à ces immunités de causes différentes correspondent probablement des mécanismes différents. Il est assez invraisemblable *a priori* d'expliquer, par exemple, par l'épuisement hépatique l'immunité conférée par une dose insuffisante de propeptone, injectée rapidement. Il faudrait, pour chacun de ces cas spéciaux, refaire l'étude commencée dans ce travail pour l'immunité habituelle.

Avant de terminer ce sujet, il est intéressant de préciser encore deux points qui firent l'objet de quelques observations.

Plusieurs auteurs admettent l'action leucolytique énergique de la propeptone tant *in vivo* qu'*in vitro*.

On sait qu'après l'injection rapide d'une dose moyenne, la grande majorité des leucocytes disparaissent du sang. Cette hypoleucocytose est suivie, de l'avis de ceux qui firent des observations à ce sujet, d'une hyperleucocytose secondaire, s'établissant après quelque temps et très développée au moment où le sang a récupéré sa coagulabilité. Il n'existe pas d'observations détaillées des effets d'une nouvelle injection de propeptone faite à ce moment, sur le nombre des leucocytes du sang. Je ne connais à cet égard qu'une affirmation non appuyée de chiffres d'Athanasiu et Carvallo (1), disant qu'une nouvelle injection produit la même hypoleucocytose sans agir sur la coagulation.

Il était intéressant, au point de vue du mécanisme de

---

(1) Athanasiu et Carvallo, *Action anticoagulante de la peptone* (Archives de physiologie, 1896, p. 866).

l'immunité propeptonique, de contrôler cette assertion. C'est ce qui fut fait dans quelques cas, peu nombreux d'ailleurs. Je me hâte d'ajouter que mes observations confirment absolument l'opinion des auteurs précédents.

En voici trois exemples :

1° Chien A de l'expérience III.

A 9 h. 23 m., 8,500 leucocytes par millimètre cube de sang.

A 9 h. 33 m., première injection rapide de 25 centimètres cubes de solution de peptone à 10 °/₀.

A 9 h. 35 m., 650 leucocytes.

A 12 h. 47 m., immunité propeptonique.

A 12 h. 53 m., 14,950 leucocytes.

A 13 h. 6 m., injection rapide de 30 centimètres cubes de peptone.

A 13 h. 9 m., 4,900 leucocytes.

2° Chien femelle de 18 kilogrammes.

A 10 h. 40 m., numération des leucocytes : 13,700 par millimètre cube.

A 10 h. 55 m., injection de 50 centimètres cubes de solution à 10 °/₀ de peptone de Witte.

A 11 h. 5 m., numération des leucocytes : 1,800. Sang incoagulable.

A 17 h. 15 m., immunité propeptonique.

A 17 h. 20 m., numération des leucocytes : 19,700.

A 17 h. 27 m., injection de 50 centimètres cubes de peptone.

A 17 h. 32 m., numération des leucocytes : 1,175.

Une prise de sang faite à 17 h. 30 m. est coagulée à 20 heures.

3° Chien femelle de 4 kilogrammes.

A 11 h. 6 m., prise de sang coagulé, à 11 h. 8 m.

A 11 h. 19 m., numération des leucocytes : 10,000 par millimètre cube.

A 11 h. 30 m., injection, en huit secondes, de 10 centimètres cubes de solution de peptone à 10 °/₀.

A 11 h. 36 m., numération : 850 leucocytes. Le sang reste fluide pendant plus de quarante-huit heures. La pression tombe de 17cm,6 à 3cm,8. Elle remonte assez rapidement : à 12 h. 19 m., elle est de 16 centimètres; à ce moment, on compte 10,600 leucocytes par millimètre cube. Le sang ne reprend que très tardivement sa coagulabilité et pas encore complètement. Une prise de sang faite à 20 h. 52 m. coagule à 21 h. 8 m. La pression qui, vers 16 heures, était remontée vers 18 centimètres, subit une chute progressive qui l'amène à 7cm,8 à 21 h. 13 m. A 14 h. 12 m., 20 h. 57 m. et 21 h. 8 m., on compte successivement 11,600, 31,300 et 29,000 leucocytes par millimètre cube de sang.

A 21 h. 13 m., on fait, en cinq secondes, une nouvelle injection de 10 centimètres cubes de peptone. La pression tombe à 3cm,6. Le sang recueilli à 21 h. 18 m. reste fluide pendant plus de quarante-huit heures. L'animal n'a donc aucune immunité.

A 21 h. 15 m., il y a 7,800 leucocytes par millimètre cube.

L'immunité propeptonique ne semble donc pas s'accompagner d'immunité leucocytaire notable. D'ailleurs, les numérations de leucocytes que j'ai pu faire dans d'assez nombreuses expériences sur les injections intraveineuses de propeptone m'ont convaincu de plus en plus que la disparition pour ainsi dire complète des leucocytes du sang d'un animal qui vient de recevoir de la propeptone ne peut pas être interprétée par une destruction pure et simple de ces éléments.

Il est certain qu'une bonne partie des leucocytes disparus se trouvent intacts dans les parties dilatées au maximum de l'arbre circulatoire. Delezenne a montré que la simple section des splanchniques était suivie d'une hypoleucocytose déjà très appréciable. Mais la dilatation des vaisseaux de l'aire splanchnique par la propeptone se fait suivant un mécanisme tout différent de celle consécutive à cette section. La propeptone paralyse les

vaisseaux en portant directement son action sur leur paroi. Celle-ci est donc profondément modifiée et l'altération qu'elle a subie peut être la cause d'une stagnation ou d'une diapédèse leucocytaire, dont il est difficile d'apprécier l'importance.

Des expériences tendant à déterminer le degré de résistance des leucocytes chez le chien normal ou chez le chien vacciné devraient donc toujours se faire *in vitro*. Je n'ai pas jusqu'ici eu l'occasion d'y procéder (1).

Un autre point sur lequel portèrent quelques expériences peu nombreuses est celui de l'influence qu'exercent les mêmes quantités de plasma propeptoné sur la coagulation du sang d'un même animal avant et après l'immunisation par l'injection rapide d'une dose moyenne de peptone.

Voici le résultat d'une expérience de ce genre :

Chien A de l'expérience III.

A 9 h. 18 m., prise de sang, coagulé à 9 h. 20 m. Au même moment, on reçoit rapidement le sang de cet animal dans de petites éprouvettes graduées de 5 centimètres cubes contenant des quantités croissantes de plasma propeptoné d'un chien de la veille.

I.	Plasma 0.25 Sang 4.75	Coagulé après trente minutes.
II.	Plasma 0.5 Sang 4.5	Coagulé après deux heures.
III.	Plasma 0.75 Sang 4.25	Coagulé après trois heures.
IV.	Plasma 1 Sang 4	Coagulé après trois heures trente minutes.
V.	Plasma 2 Sang 3	Fluide après neuf heures. Caillot mou après vingt-quatre heures.

(1) Quelques essais encore peu nombreux faits depuis la rédaction de ce mémoire me portent à accentuer cette opinion et à dénier à la propeptone toute action destructrice sur les leucocytes.

A 9 h. 23 m., numération des leucocytes : 8,500 par millimètre cube.

A 12 h. 30 m., immunité propeptonique.

Prise de sang, 12 h. 47 m.; coagulé, 12 h. 50 m.

A 12 h. 53 m., fait des mélanges identiques à ceux de la série précédente.

I. Coagule en cinq minutes.

II. Coagule en dix-sept minutes.

III. Coagule en trente-deux minutes.

IV. Coagule en quarante-trois minutes.

V. Fluide après six heures; caillot mou incomplet après vingt-quatre heures.

A 13 h. 3 m., numération des leucocytes : 14,950 par millimètre cube.

Comme on le voit, les mélanges faits avec le sang de l'animal après vaccination coagulent avec une rapidité beaucoup plus grande, à condition que les quantités de plasma propeptoné employées ne soient pas trop fortes. Passé une certaine limite, il n'y a plus de différence entre le sang de l'animal normal et celui de l'animal vacciné, comme me l'ont prouvé d'autres essais.

Ce résultat pourrait être invoqué à titre d'argument par un partisan de la théorie antitoxique de l'immunité propeptonique. Mais il est bon d'être extrêmement prudent dans l'étude d'un phénomène aussi complexe que celui de la coagulation du sang. S'il est naturel de supposer que l'action anticoagulante du plasma propeptoné est diminuée dans les mélanges avec le sang de l'animal vacciné grâce à la présence dans celui-ci d'une antitoxine, il faudrait cependant, avant de conclure au bien fondé d'une telle supposition, pouvoir éliminer tous les autres facteurs plus banaux qui pourraient agir dans le même sens.

Ce qui prouve que la question est loin d'être simple, c'est que le même plasma peptoné, agissant sur le sang

de deux animaux normaux, dont le sang pur coagule dans le même espace de temps, pourra influencer beaucoup plus fortement l'un que l'autre.

C'est ainsi que le plasma ayant servi à l'expérience précédente fut éprouvé dans son action sur le sang d'un autre chien normal, sang qui coagulait aussi en deux minutes.

I. 0.25 plasma, 4.75 sang; coagulé en deux minutes et demie.
II. 0.5 plasma, 4.5 sang; coagulé en onze minutes.
III. (Non préparé.)
IV. 1 plasma, 4 sang; coagulé en cinquante-cinq minutes.
V. 2 plasma, 3 sang; non coagulé après quatre heures, coagulé après dix-huit heures.

Le sang de ce dernier animal présente donc la même sensibilité que celui du chien précédent après vaccination.

Or, parmi les facteurs nullement spécifiques qui pourraient influencer le résultat, il y a les leucocytes. Quand l'animal est en immunité propeptonique, il est aussi en hyperleucocytose. Le nombre de ses leucocytes peut être double du chiffre normal. Or, de l'avis de la grande majorité des physiologistes, les leucocytes sont les producteurs du fibrin-ferment. Rien d'étonnant à ce qu'un sang plus riche en fibrin-ferment subisse moins fortement l'action du plasma propeptoné, puisque le fibrin-ferment fait coaguler celui-ci.

A vrai dire, on pourrait objecter que le fibrin-ferment constitue précisément l'antidote de la toxine sécrétée par le foie. Ainsi envisagée, la question de l'antitoxine est déplacée. Le fibrin-ferment est une substance qui, vis-à-vis de la toxine sécrétée par le foie, n'a pas la situation d'une antitoxine vraie vis-à-vis de la toxine corres-

pondante. L'antagonisme entre le fibrin-ferment et l'antithrombine hépatique est purement fonctionnel et porte sur l'acte de coagulation seul. Il n'est nullement prouvé qu'elle dépend d'une union chimique directe entre ces deux substances, comme c'est le cas pour l'antitoxine et la toxine. De plus, la production de fibrin-ferment dans l'organisme est banale, provoquée par une série de facteurs différents, et n'est pas liée, comme l'effet à la cause, à la présence d'antithrombine, tandis que c'est à un rapport de ce genre qu'on doit la production des antitoxines vraies.

On pourrait songer, pour éliminer l'intervention possible des leucocytes, à recourir à une nouvelle injection de peptone faite après l'établissement de l'immunité. Une telle injection produit, ainsi qu'il a été dit, la disparition d'un grand nombre des leucocytes du sang. En déterminant, après et avant cette seconde injection, combien il faut de plasma propeptoné pour rendre incoagulable une quantité connue de sang, on pourrait se rendre compte de l'influence des leucocytes. Seulement, on sait par le travail de Spiro et Ellinger que ces injections de peptone faites à l'animal vacciné produisent toujours de très faibles quantités d'antithrombine. Celles-ci, insuffisantes à elles seules pour produire l'incoagulabilité, peuvent ajouter leur effet à celui de l'antithrombine mélangée *in vitro*.

De plus, une partie de la propeptone injectée reste pendant quelque temps dans le sang en circulation. Et un essai d'Athanasiu et Carvallo, que j'ai vu confirmé dans une expérience faite dans ce but, montre que la propeptone ajoutée en substance à du plasma peptoné augmente le pouvoir anticoagulant de ce dernier vis-à-vis du sang normal qui lui est mélangé *in vitro*.

Ces quelques remarques mettent bien en évidence les difficultés qu'il y aurait à déterminer la vraie cause de cette sensibilité moindre, que l'on peut remarquer dans le sang de l'animal en immunité, à l'égard de l'action anticoagulante de l'antithrombine. Cette résistance plus forte n'est d'ailleurs pas la conséquence nécessaire de l'immunité; on verra plus loin (expérience IX) l'exemple d'un chien en immunité propeptonique par injection lente, dont le sang subissait plus fortement l'action de l'antithrombine qu'à l'état normal. Peut-être était-ce la conséquence de l'existence chez lui de quantités appréciables de propeptone dans le sang. Quelle que soit l'explication, le fait existe, il est en sens inverse de celui observé chez le chien A de l'expérience III et prouve qu'on peut chercher à cette dernière d'autres explications que celle fournie par la théorie de l'antitoxine.

On peut donc conclure de cette discussion que, telle qu'elle se présente, cette résistance légèrement plus forte à l'antithrombine du sang de l'animal vacciné n'est pas de nature à ébranler les conclusions des expériences de transfusion faites sur l'animal vivant, expériences qui ne décèlent pas le moindre pouvoir antitoxique chez l'animal doué d'immunité. Si les modifications humorales jouent quelque rôle dans l'établissement de l'immunité propeptonique, leur signification est toute secondaire, complètement masquée par l'action prépondérante du foie.

Telle est la conséquence principale de ces données expérimentales. Mais on peut en déduire quelques conclusions de moindre importance. C'est ainsi qu'elles confirment complètement, en les étendant, les conclusions de Starling, obtenues par un procédé chimique, relatives à la persistance de la propeptone dans le sang.

A l'encontre de ce que l'on croyait anciennement, il faut donc admettre qu'il peut se passer trois heures et davantage après l'injection des fortes quantités de propeptone pour que la dernière trace de celle-ci ait disparu du torrent circulatoire.

Ces faits permettent de donner à l'expérience de Contejean, dans laquelle il donne l'immunité à des chiens par injection dans les veines d'une petite quantité de sang propeptoné, une nouvelle explication. Prélevé immédiatement après une injection de propeptone, comme c'est le cas dans les expériences de Contejean, le sang propeptoné contient des quantités appréciables de propeptone.

Dans les expériences de Starling, dix minutes après l'injection de $0^{gr},30$ à $0^{gr},50$ de propeptone par kilogramme d'animal, il y avait de 0.2 à 0.36 % de ce produit dans le plasma. On conçoit que de faibles quantités de ce dernier puissent donner l'immunité.

Il suffit de se souvenir des expériences de Gley et Lebas.

Au cours de ces essais, j'ai eu l'occasion d'observer cinq fois les effets des injections lentes de propeptone. Un de ces essais est relaté à l'expérience IV. Voici le protocole des autres.

EXPÉRIENCE VI.

Chien de 7 kilogrammes.

A 10 h. 12 m., prise de sang, coagulé à 10 h. 14 m.

Une numération de leucocytes faite dans un échantillon de sang pris à 10 h. 17 m. donne 13,750 leucocytes par millimètre cube.

A 10 h. 25 m., on commence une injection lente de solution à 10 % de peptone de Witte. La vitesse moyenne d'injection pendant les dix premières minutes est de $0^{cc},18$. Pendant les périodes suivantes, de même durée, elle prend successivement les valeurs de $0^{cc},35$, $0^{cc},47$, $0^{cc},65$, $0^{cc},96$, $1^{cc},89$, $1^{cc},6$, $4^{cc},5$.

A 12 h. 48 m., on a injecté 125 centimètres cubes. La pression

carotidienne tombe progressivement, surtout à partir de 11 h. 25 m. De 16cm,2 elle descend à 5cm.8 de mercure (11 h. 48 m.).

Des prises de sang faites successivement pendant le cours de l'injection, à 10 h. 46 m., à 11 heures, à 11 h. 12 m., à 11 h. 29 m., à 11 h. 40 m., à 11 h. 49 m., donnent des temps de coagulation qui sont respectivement 5. 3, 3 1/2, 2 1/2, 3 1/2 et 6 minutes.

A 12 heures, on fait, en huit secondes, une injection de 25 centimètres cubes de peptone. La pression carotidienne tombe de 10 centimètres à 4cm,5 (12 h. 1 m.) et accentue encore sa chute ultérieurement.

Une prise de sang faite à 12 h. 1 m. coagule à 12 h. 6 m. A 12 h. 7 m., il y a 1,050 leucocytes par millimètre cube.

Une prise de sang faite à 12 h. 59 m. donne un caillot mou à 13 h. 8 m.

Une prise de sang faite à 13 h. 9 m. donne un caillot pariétal à 13 h. 30 m.

A 13 heures, la pression est de 3cm,4. Elle n'a aucune tendance à se relever. Le chien est plongé dans un sommeil entrecoupé d'accès dyspnéiques s'accompagnant de cris. On le trouve mort à 14 h. 45 m. Le sang du cœur recueilli à 14 h. 52 m. donne un début de caillot pariétal à 15 h. 6 m., un caillot mou presque complet à 15 h. 27 m.

EXPÉRIENCE VII.

Chien A de 4kg.52.

A 10 h. 3 m., prise de sang, coagulé à 10 h. 8 m.

A 10 h. 13 m., pression carotidienne : 17 centimètres.

A partir de 10 h. 14 m. jusque 11 h. 5 m., on fait une injection lente de la solution de propeptone à 10 %, injection de 30 centimètres cubes.

La vitesse d'injection est progressivement accélérée. Pendant les dix premières minutes, la vitesse moyenne est de 0cc,16 par minute; pendant les périodes suivantes de dix minutes, elle prend successivement les valeurs 0cc,31, 0cc,45, 0cc,78, 1cc,2 par minute.

Des prises de sang faites à 10 h. 25 m., 10 h. 32 m., 10 h. 42 m. et 10 h. 54 m., donnent des durées de coagulation respectivement de 3. 2 1/2, 3 et 2 minutes.

Un échantillon de sang pris immédiatement après l'injection, à

11 h. 6 m., est coagulé à 11 h. 7 m. Depuis le début de l'injection lente, la pression est tombée progressivement jusqu'à 6cm,5.

A 11 h. 12 m., on fait une injection, en quinze secondes, de 10 centimètres cubes de peptone. La pression tombe de 8cm,4 à 6 centimètres.

A 11 h. 14 m., prise de sang, coagulé à 11 h. 16 m.

A 12 h. 6 m., injection, en dix-huit secondes, de 20 centimètres cubes de peptone. La pression carotidienne tombe de 11cm,3 à 4cm.3.

A 12 h. 7 m., prise de sang. coagulé à 12 h. 11 1/2 m.

A 12 h. 40 m., prise de sang, coagulé à 12 h. 51 1/2 m.

A 15 h. 12 m., prise de sang, coagulé à 15 h. 35 m.

EXPÉRIENCE VIII.

Chien de 5kg,5.

Prise de sang à 15 h. 15 m., coagulation à 15 h. 17 m.

A 15 h. 20 m., numération des leucocytes : 15,800.

A 15 h. 22 m., on reçoit le sang de l'animal en expérience dans des éprouvettes graduées contenant du plasma propeptoné fourni par un autre animal.

I. 0.25 plasma, 4.75 sang ; coagulé en vingt-cinq minutes.

II. 0.5 plasma, 4.5 sang; coagulé en une heure seize minutes.

III. 0.75 plasma, 4.25 sang; caillot mou après quatre heures.

IV. 1 plasma, 4 sang; non coagulé après quatre heures. Caillot ferme le lendemain matin.

V. 2 plasma, 3 sang; non coagulé après quatre heures. Caillot ferme le lendemain matin.

La pression carotidienne est de 15cm,6 de mercure.

A 15 h. 28 m., on commence l'injection lente de la solution à 10 °/o de peptone de Witte.

La vitesse moyenne d'injection pendant les dix premières minutes est de 0cc,36 par minute. Elle devient successivement égale à 0cc.84, 0cc,925, 0cc,875, 0cc,6, 0cc,6, 1cc,2, 0cc,7, 1 centimètre cube, pendant les périodes suivantes de même durée. A 17 h. 2 m., on a injecté 75 centimètres cubes. A 17 h. 11 m., la pression carotidienne est de 11 centimètres.

Des prises de sang faites à 15 h. 41 m., 15 h. 54 m., 16 h. 1 m., 16 h. 35 m., 16 h. 53 m., coagulent respectivement en 1, 1, 3, 3 et 2 minutes.

Une numération des leucocytes est faite à 16 h. 10 m. : 10,700 globules blancs par millimètre cube.

Une numération faite à 16 h. 57 m. donne 5,700 leucocytes.

A 17 h. 3 m., on fait des mélanges analogues à ceux de 15 h. 22 m.

I. Coagule en quatre minutes.

II. Coagule en une heure.

III. Coagule en une heure vingt-trois minutes.

IV et V. Non coagulés après deux heures. Le lendemain, caillot mou.

A 17 h. 32 m., on fait une injection en six secondes de 12 centimètres cubes de solution de peptone. La pression carotidienne tombe de 11^{cm},4 à 3^{cm},6, pour se relever rapidement : 8^{cm},6 à 17 h. 34 m.

A 17 h. 34 m., prise de sang, coagulé à 17 h. 36 $^1/_2$ m.

A 17 h. 35 m., numération des leucocytes : 3,550 par millimètre cube.

A 17 h. 47 m., prise de sang, coagulé à 17 h. 47 $^1/_2$ m.

A 18 h. 10 m., prise de sang, coagulé à 18 h. 12 m.

A 17 h. 40 m., on fait le mélange du sang avec le plasma de peptone.

I. 0.21 de plasma, 4.75 de sang; coagulé en quatre minutes.

II. 0.5 de plasma, 4.5 de sang; coagulé en vingt minutes.

III. 0.75 de plasma, 4.25 de sang; coagulé en une heure.

IV. 1 de plasma. 4 de sang; non coagulé après deux heures. Le lendemain, caillot mou.

V. 2 de plasma, 3 de sang; non coagulé après deux heures. Le lendemain, caillot mou.

L'animal est tué à 18 h. 25 m.

EXPÉRIENCE IX.

Chien de 7^{kg},5.

Prise de sang à 11 h. 19 m., coagulé à 11 h. 21 m.

Mélanges de plasma et de sang faits à 11 h. 28 m. dans les mêmes rapports que dans l'expérience précédente avec le plasma propeptoné d'un autre animal.

I. Coagulé en trente-six minutes.

II. Coagulé en quatre heures vingt-deux minutes.

III et IV. Caillot mou, incomplet le soir à 18 h. 30 m. Coagulé le lendemain matin.

V. Caillot mou, incomplet après vingt-quatre heures, ferme après quarante-huit heures.

A 11 h. 32 m., numération des leucocytes : 10,550 par millimètre cube.

A ce moment, la pression carotidienne moyenne est de 17 centimètres.

L'injection lente de la solution à 10 °/o de peptone de Witte est commencée à 11 h. 40 m. La vitesse moyenne pendant des périodes de dix minutes a successivement la valeur de 0cc,32, 0cc,61, 0cc,87, 0cc,74, 1 centimètre cube, 1 centimètre cube, 1cc,98 par minute. A 12 h. 53 m., on a injecté 75 centimètres cubes de peptone. A ce moment, la pression est de 4cm,9. Des prises de sang faites à 11 h. 49 m., 12 h. 1 m., 12 h. 21 m., 12 h. 40 m., 12 h. 53 1/2 m. coagulent respectivement en 4, 3 1/2, 2 1/2, 3 1/2 et 3 minutes.

A 12 h. 1 m., c'est-à-dire à un moment où la pression est encore de 15 centimètres et où seulement 10cc,5 de solution ont été injectés, on fait une numération des leucocytes : 850 par millimètre cube.

A 13 heures, une nouvelle numération en donne 850.

A 12 h. 58 m., on fait les mélanges de plasma et de sang.

I. Coagulé en 9 minutes.

II, III, IV, V. Complètement fluides après quarante-huit heures, coagulés après trois jours.

A 13 h. 6 m., on fait en dix secondes une injection de 25 centimètres cubes de peptone. La pression tombe de 7cm,4 à 4cm,3.

A 13 h. 9 m., une numération des leucocytes en donne 1,400.

A 13 h. 10 m., prise de sang, coagulé à 13 h. 14 1/2 m.

A 15 h. 47 m., prise de sang, coagulé à 15 h. 51 m. A ce moment, la pression carotidienne est de 9cm,2.

A 15 h. 48 m., on mélange 1 centimètre cube de plasma avec 4 centimètres cubes de sang. Ce mélange, à part un léger caillot pariétal limité à la zone des globules blancs, est complètement fluide après quarante-huit heures, coagulé après soixante-douze heures.

Une numération des leucocytes faite à 15 h. 50 m. en donne 4,100 par millimètre cube.

A 16 h. 30 m., prise de sang, coagulé à 16 h. 45 m.

L'observation de ces animaux fut intéressante à certains points de vue.

Dans les cinq cas, l'injection fut faite avec une lenteur telle qu'en aucun moment de celle-ci, la coagulation ne fut influencée, si ce n'est dans le sens d'une accélération.

Malgré cela, la pression sanguine fut profondément abaissée dans quatre cas, légèrement dans un. Elle tomba de 18^{cm},1 de mercure à 5^{cm},8 dans l'expérience IV pour une dose de 1 gramme par kilogramme, administrée en 1 h. 11 m.

De 16^{cm},2 à 5^{cm},8, dans l'expérience VI, pour une dose de 1^{gr},8 par kilogramme en 1 h. 23 m.

De 17 centimètres à 6^{cm},5, dans l'expérience VII, pour une dose de 0^{gr},7 en 50 minutes.

De 15^{cm},6 à 11 centimètres, dans l'expérience VIII, pour une dose de 1^{gr},34, injectée en 1 h. 34 m.

De 17 centimètres à 4^{cm},9, dans l'expérience IX, pour une dose de 1 gramme, injectée en 1 h. 13 m.

On est donc en droit de conclure qu'aux doses indiquées l'injection lente de propeptone, tout en laissant indemne la coagulation, déprime la pression artérielle presque aussi énergiquement que l'injection rapide.

C'est une nouvelle preuve de l'indépendance réciproque des deux manifestations les plus caractéristiques de l'administration intraveineuse de propeptone, l'incoagulabilité du sang et la chute de la pression artérielle.

A un autre point de vue aussi, l'injection lente semble, dans beaucoup de cas au moins, agir tout aussi énergiquement que l'administration rapide. Tout comme celle-ci, elle est habituellement suivie d'une hypoleucocytose très accentuée.

Dans l'expérience IV, le nombre des leucocytes tombe de 11,100 à 1,950.

Dans l'expérience VI, la disparition est plus notable

encore : de 13,750 à 1,050. Il est vrai que cette dernière numération fut faite après une injection brusque terminant l'administration lente, injection brusque qui n'influença d'ailleurs pas le temps de coagulation.

Dans l'expérience VIII, celle où précisément la chute artérielle fut beaucoup moins accentuée, le nombre des leucocytes tombe de 15,800 successivement à 10,700 (après l'injection de 31^{cc},2 de peptone) et à 5,700 (après l'injection de 70 centimètres cubes).

Une injection rapide de 0^{gr},25 par kilogramme, faite peu de temps après, abaisse ce chiffre à 3,550.

L'injection lente semble avoir créé ici une certaine immunité leucocytaire, due probablement au fait qu'au moment de la deuxième injection, il existait encore dans le sang circulant des quantités appréciables de propeptone provenant de la première.

Enfin, dans l'expérience IV, le nombre des leucocytes, primitivement égal à 10,550, tombe à 850, après l'injection de 0^{gr},14 de peptone seulement par kilogramme, à un moment où la pression était à peine influencée. A la fin de l'injection lente, il est toujours de 850, et une administration brusque n'accentue pas cette hypoleucocytose, puisque après elle le nombre des leucocytes s'élève à 1,400.

D'après ces expériences, peu nombreuses, l'action de la propeptone sur le nombre des leucocytes, tout en étant indépendante, dans son essence, de l'action sur les vaisseaux, lui serait sensiblement parallèle, puisqu'un animal moins sensible à l'une de ces actions fut aussi plus résistant vis-à-vis de l'autre. La disparition des leucocytes précéderait la paralysie vasculaire.

D'autre part, il est bien prouvé par ces expériences

que pour que la propeptone exerce une action sur la coagulation du sang, il ne suffit pas qu'il y ait hypoleucocytose. Si, comme le prouvent les expériences de Delezenne, une action sur les leucocytes est indispensable, il ne semble pas qu'elle soit suffisante. D'autres conditions, inconnues jusqu'à présent, paraissent nécessaires.

Enfin, dernière particularité, dans trois cas, le sang qui, immédiatement après l'injection lente comme aussi après l'injection brusque consécutive, avait conservé toute sa coagulabilité, perdit ultérieurement une partie de celle-ci. Cette phase d'incoagulabilité ou plutôt de retard de coagulation secondaire est tardive. Elle se manifesta une heure après la seconde injection dans l'expérience VI, après une demi-heure dans l'expérience VII, en s'accentuant ultérieurement. Elle était absente 3 h. 40 m. après la seconde injection dans l'expérience IX, pour paraître après cinq heures. L'animal de l'expérience VIII ne fut pas observé assez longtemps pour qu'on pût écarter la possibilité d'une apparition aussi tardive de ce phénomène et il en fut de même du chien A de l'expérience IV.

Il est impossible actuellement de lui assigner une cause.

Il résulte de l'observation détaillée des animaux auxquels fut conférée l'immunité propeptonique par l'injection lente d'une dose massive que l'état de résistance organique dans lequel ils se trouvent vis-à-vis d'une injection rapide de propeptone diffère en certains points de l'immunité conférée par l'injection rapide d'une dose moyenne. Il y a probablement plusieurs immunités propeptoniques.

Mais il semble aussi que ces divers états soient tous

essentiellement passagers. Telle est l'impression d'ensemble qui résulte de ces recherches comme de celles des auteurs précédents qui se sont occupés de cette question. Par ce caractère de fugacité, l'immunité propeptonique se différencie nettement des immunités vraies contre les toxines et les venins. Cette dernière est essentiellement de longue durée. Elle se maintient des mois et des années. D'autre part, elle n'apparaît jamais qu'après un temps assez long. L'étude des sérums actifs a montré que la première opposition du pouvoir spécifique ne se manifeste jamais dans les cas les plus favorables avant trois ou quatre jours.

De plus, ces immunités se caractérisent par l'existence même dans le sérum de ce pouvoir spécifique de neutralisation vis-à-vis de la substance injectée. Rien de pareil dans l'immunité propeptonique.

Nous sommes donc obligés de conclure que l'immunité propeptonique et les immunités étudiées en bactériologie sont des phénomènes d'ordre différent, sans analogie directe de l'un à l'autre.

Ceci m'amène à dire un mot d'une observation de Pick et Spiro (1). Ces auteurs remarquèrent que certains de leurs animaux injectés de propeptone fournissent un plasma qui coagulait rapidement par l'addition *in vitro* de la solution injectée. Ils citent comme exemple l'observation d'un chien ayant reçu cinq jours auparavant une injection de propeptone pancréatique et qui, après administration de peptone de Witte, fournit un plasma incoagulable, mais

(1) Pick et Spiro, *Ueber gerinnunsgshemmende Agentien im Organismus höherer Wirbelthiere* (Zeitschr. für physiologische Chemie, 1900-1901, t. XXXI, p. 235).

singulièrement trouble. Ce plasma coagula instantanément après mélange avec un égal volume de la solution d'albumose pancréatique, plus tardivement par la peptone de Witte et d'autres préparations d'albuminoïdes. Ils concluent, sans plus ample information, à l'analogie de cette apparition en ce qu'ils appellent les « Coagulinphänomenen », qui sont, si je comprends bien, les faits se rapportant aux sérums précipitants, etc. Ces derniers font partie des sérums spécifiques, tels qu'ils ont été caractérisés plus haut. Si l'interprétation de Pick et Spiro était exacte, nous nous trouverions donc en présence d'un argument sérieux en faveur de l'identité de nature de l'immunité propeptonique avec les immunités de la bactériologie.

Je ferai observer de suite qu'il n'existait d'ailleurs aucune immunité propeptonique chez l'animal observé. Et l'on peut observer avec certains plasmas peptonés le fait décrit par Pick et Spiro, à condition de se placer dans les conditions voulues.

Si l'on recueille le sang incoagulable d'un chien ayant reçu une injection de propeptone et qu'on le soumette à la centrifugation, on obtient habituellement, si cette dernière opération est tôt arrêtée, un plasma que troublent légèrement des leucocytes en suspension. Vient-on à ajouter à des échantillons de ce liquide des quantités variables de la solution de propeptone injectée, tandis que d'autres échantillons sont additionnés des mêmes volumes de liquide physiologique, on verra habituellement que les premiers coagulent notablement plus vite que les seconds.

C'est la répétition de l'observation de Pick et Spiro. Mais que l'on change la préparation du plasma peptoné; qu'on fasse durer la centrifugation pendant plusieurs

heures et que le plasma recueilli par décantation soit refroidi pendant quelque temps à 0°, puis filtré à cette température, le liquide ainsi préparé sera complètement limpide, débarrassé de ses leucocytes.

On pourra maintenant le mélanger de son volume de solution propeptonée sans qu'après vingt-quatre ou quarante-huit heures il se manifeste la moindre tendance à la coagulation. Vient-on à lui ajouter quelques leucocytes recueillis à la pipette au-dessus du dépôt des globules rouges dans les tubes de la centrifugeuse, la coagulation se fera le plus souvent.

Nous nous trouvons donc vis-à-vis d'une action du même genre que celle produite par l'eau distillée observée par Fano. Déjà Athanasiu et Carvallo ont insisté sur la nécessité, pour que l'adjonction d'eau distillée au plasma peptoné fût suivie de coagulation, de la présence de leucocytes dans ce plasma. Du plasma absolument limpide reste complètement liquide après mélange avec un égal volume d'eau distillée. Je puis confirmer cette observation des physiologistes français. Précédemment, Fano avait également attribué la coagulation du plasma propeptoné par l'eau distillée à la destruction par celle-ci des leucocytes en suspension dans le plasma. Et d'après l'expérience précédente, l'observation de Pick et Spiro est un phénomène analogue, avec cette différence que la propeptone exerçant sur les leucocytes une action très vive, les effets de son adjonction au plasma peptoné seront plus nets et plus rapides à se produire. Il n'est donc nul besoin de recourir à des analogies avec les phénomènes de précipitation ou d'agglutination produits par les sérums spécifiques pour expliquer ce fait.

On peut résumer les données principales de cette étude en disant que :

1° Le chien doué d'immunité propeptonique conférée par l'injection rapide de doses moyennes ne perd rien de son immunité quand on remplace tout son sang par celui d'un animal normal;

2° L'animal normal n'acquiert aucune résistance à l'action de la propeptone quand on substitue à son propre sang celui d'un animal doué d'immunité;

3° La propeptone injectée en grande quantité dans les veines d'un animal peut y persister pendant longtemps; par les expériences de circulation croisée, on a pu l'y déceler jusque trois heures après l'injection;

4° L'injection de propeptone faite assez lentement pour ne pas diminuer en aucun moment la coagulabilité du sang produit une hypoleucocytose très marquée, qui s'accompagne plus ou moins tôt d'une chute très accentuée de la pression artérielle générale.

—

Contribution à l'étude du bromure d'uranyle (1); par le Dr W. Oechsner de Coninck, professeur à l'Université de Montpellier.

Le bromure d'uranyle, préparé par les procédés classiques, est une masse solide, *couleur chamois,* assez déliquescente, émettant une certaine quantité de brome en vapeurs, à la température ordinaire, lorsqu'on l'expose à

(1) Recherches faites à l'Institut de chimie de la Faculté des sciences de Montpellier.

l'air sec. Si l'air est humide, il se transforme en une masse jaune, ce qui est dû à une décomposition :

$$UO^2Br^2 + 2H^2O = 2HBr + UO^3, H^2O.$$

ou bien :

$$UO^2Br^2 + 3H^2O = 2HBr + UO^3, 2H^2O;$$

c'est-à-dire qu'il y a production d'acide bromhydrique et d'hydrate orange ou d'hydrate jaune clair d'oxyde uranique. De là vient, sans doute, que certains auteurs ont décrit le bromure d'uranyle comme un composé primitivement jaune.

Action de l'eau. — Le bromure d'uranyle, en sa qualité de corps déliquescent, se dissout très facilement dans l'eau; la solution est d'un beau jaune franc. Exposée à la lumière diffuse, elle ne tarde pas à laisser déposer des flocons d'hydrate jaune clair d'oxyde uranique. Cette réaction paraît un peu activée à la lumière solaire.

Si l'on fait bouillir cette solution, il ne se produit rien, mais, après refroidissement, il se dépose une très petite quantité du même hydrate.

Action de la chaleur. — Si l'on chauffe, à l'air, du bromure d'uranyle, il perd peu à peu son brome mêlé avec une certaine proportion de gaz bromhydrique; il reste une masse solide jaune, qui devient pâteuse si la chaleur augmente. Lorsqu'on arrive à la calcination proprement dite, la couleur passe au jaune foncé, puis au brun, au brun rougeâtre, enfin au rouge brique. C'est une modification de l'oxyde uraneux UO^2 qui prend naissance.

Cette modification est stable si on la maintient, en

présence de l'air, à haute température. Elle ne devient noire que si on la chauffe fortement, à l'abri de l'air, dans un courant d'hydrogène. Ainsi se présentent les conditions précises suivant lesquelles l'oxyde uraneux passe d'une modification à l'autre.

Réactions de la solution aqueuse d'UO^2Br^2.

1° *Ammoniaque :* précipité floconneux jaune clair.

2° *Méthylamine* (sol. à 30 °/₀) : même précipité.

3° *Éthylamine* (sol. à 28 °/₀) : même précipité.

4° *Potasse* (en lessive) : précipité jaune clair en grumeaux, se redissolvant en partie dans un excès du réactif.

5° *Soude* (en lessive) : précipité jaune franc, floconneux, se redissolvant partiellement dans un fort excès du réactif.

6° *Carbonate de sodium :* précipité jaune clair, en flocons, se redissolvant un peu dans un excès du réactif.

7° *Bicarbonate de sodium :* pas de précipité, même au bout de trente heures; dégagement de gaz carbonique.

8° *Carbonate d'ammonium* : précipité semblable à celui fourni par l'ammoniaque, et qui se redissout instantanément dans un excès du dissolvant.

9° *Eau de baryte :* précipité jaune foncé en flocons.

10° *Eau de chaux :* précipité floconneux jaune clair.

11° *Phosphate de sodium :* précipité jaune serin, en flocons, ne se redissolvant pas dans un excès du réactif.

12° *Sulfhydrate d'ammonium :* précipité brun en légers flocons; la liqueur devient bientôt rouge par transparence, brune par réflexion, avec belle fluorescence verdâtre. Cette fluorescence disparaît peu à peu.

13° *Hydrogène sulfuré :* pas de précipité, même en pré-

sence d'un très grand excès du réactif; au bout de plusieurs jours, pas de précipité.

14° *Cyanure de potassium :* précipité floconneux jaunâtre.

15° *Ferricyanure de potassium :* précipité floconneux rouge-brun foncé; légère fluorescence verdâtre ne persistant pas.

16° *Ferrocyanure de potassium :* précipité rouge-brun clair léger; pas de fluorescence.

17° *Azotate de cobalt :* coloration rose, mais pas de précipité, même au bout de plusieurs heures.

18° *Sulfate de cuivre :* coloration bleu verdâtre persistante; pas de précipité, même au bout de plusieurs jours.

—

Observations de Léonides faites à Boitsfort en 1902;
par Ch. Fiévez.

L'observation des Léonides n'a pu se faire les 13, 14 et 15 novembre à cause du brouillard. Le 15 novembre était le jour de la pleine Lune.

Le 16, les étoiles de troisième grandeur étaient visibles pour les constellations du Taureau, des Gémeaux, du Cocher et de la Grande Ourse; M. E. Empain, son fils et moi, nous avons observé de 0 h. 5 m. à 2 h. 0 m., temps officiel de Greenwich, six Léonides, dont une avait l'éclat de Jupiter, deux étaient de première grandeur, une de deuxième grandeur et deux de deuxième à troisième grandeur. Nous observions toujours à deux et nous n'avons vu que trois étoiles filantes par heure. A 2 heures, le ciel s'est complètement couvert par le brouillard.

La nuit suivante, celle du 16 novembre, M. le baron van Ertborn, sa dame et moi, nous avons observé à trois pendant une heure, de 21 h. 35 m. à 22 h. 35 m.

Les étoiles de quatrième grandeur étaient bien visibles, celles de cinquième l'étaient assez difficilement du côté opposé à la Lune. Nous avons vu treize étoiles filantes, pour la plupart des Léonides rapides. Il y en avait une de l'éclat de Sirius, une de deuxième grandeur, trois de troisième grandeur, trois de quatrième grandeur, cinq de cinquième grandeur.

Nous avons ainsi un nombre horaire de quatre étoiles filantes par observateur et seulement trois en laissant de côté celles de cinquième grandeur.

Les observations étaient très pénibles à cause du vent froid. J'ai continué seul les observations le 17 novembre de 0 h. à 4 h. 20 m. Les étoiles de cinquième grandeur étaient difficilement visibles dans la région du zénith où j'observais.

Pendant une heure, de 0 h. 2 m. à 1 h. 2 m., j'ai vu trois Léonides rapides de troisième grandeur.

Puis encore pendant une heure, de 2 h. 14 m. 35 s. à 3 h. 15 m., j'ai observé quatre Léonides rapides, une de l'éclat de Sirius, deux de deuxième grandeur et une de troisième grandeur.

J'ai observé derrière ma fenêtre donnant vers l'Est, de 1 h. 25 m. à 2 h. 4 m. 30 s., une Léonide de première grandeur; puis, de 3 h. 15 m. à 3 h. 20 m., encore un météore de première grandeur; ensuite, de 3 h. 32 m. à 4 h. 20 m., une Léonide de troisième grandeur et une autre étoile filante de première grandeur.

Ainsi, dans des conditions moins favorables pour les observations, j'ai vu en une heure et demie quatre étoiles

filantes. Ce qui donne pour le 17 novembre, pendant trois heures et demie, onze étoiles filantes ou trois par heure.

A 22 h. 40 m. 40 s., j'ai encore vu une Léonide aussi brillante que Jupiter.

De 23 h. 29 m. à 1 heure le *18 novembre*, j'ai continué à observer vers l'Est, pendant une heure et demie et derrière ma fenêtre; je n'ai vu qu'une Léonide de troisième grandeur et une autre étoile filante de l'éclat de Sirius.

La détermination astronomique de l'heure a été faite avec précision par M. le baron van Ertborn; mais à cause des changements de température, nos montres n'ont pas eu une marche régulière, et les heures enregistrées pour l'apparition des étoiles filantes diffèrent très probablement d'environ dix secondes de l'heure réelle. Je conserve à la disposition des personnes que la chose intéresserait, les tableaux des observations de cette année et de 1901.

Le 17 novembre 1901, M. Empain et moi avions observé de 0 h. 34 m. à 2 h. 25 m., cinquante-trois météores de première à troisième grandeur, soit une moyenne horaire correspondante de quatorze météores par heure et par observateur.

Il y a donc, malgré les conditions défavorables, une forte diminution dans le nombre des météores en 1902.

Pour avoir une idée du nombre horaire d'étoiles filantes que l'on peut voir après le passage des Léonides, j'ai observé, pendant une heure, du 21 novembre 23 h. 30 à 0 h. 30 m. le 22 novembre, la région des constellations d'Orion et du Taureau. Les étoiles de cinquième grandeur étaient bien visibles et la Lune était à son dernier quartier. J'ai vu deux étoiles filantes, une

de quatrième à cinquième grandeur, et une de cinquième grandeur.

Je suis ainsi porté à croire que l'on a au moins deux météores sporadiques par heure et par observateur, bien entendu lorsqu'on peut voir des étoiles de cinquième grandeur. Il en résulte que la plupart des météores que j'ai observés du 16 au 18 novembre 1901 (1) appartiendraient à l'essaim des Léonides-Géminides. Et, à ce sujet, je suis d'accord avec les conclusions que G. Barone a tirées des observations de novembre 1899, effectuées par la Société d'astronomie et publiées dans son *Bulletin* (*1901*, pp. 105, 132 et 293; *1902*, pp. 1, 134 et 241).

P. S. — MMlles J. et M. Terby ont observé, à Louvain, avec persistance, les nuits des 13, 14, 15 et 17 novembre dans le Sud-Est, mais les résultats ont été négatifs; la Lune éclairait fortement cette partie du ciel; celui-ci a été nuageux en grande partie les 13, 14 et 15 et aucune étoile filante n'a pu être observée.

Du 17 au 18, le ciel était serein; une seule étoile filante a été vue.

COMITÉ SECRET.

La Classe s'occupe, en comité secret, de la discussion des titres des candidats présentés pour les places vacantes.

---

(1) *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique* (Classe des sciences), n° 12, pp. 734-743, 1901.

CLASSE DES SCIENCES.

Séance du 15 décembre 1902.

M. Éd. Van Beneden, directeur, président de l'Académie.

M. le chevalier Edmond Marchal, secrétaire perpétuel.

Sont présents : MM. Paul Mansion, *vice-directeur;* G. Dewalque, Éd. Dupont, C. Malaise, F. Folie, J. De Tilly, Ch. Van Bambeke, Alfr. Gilkinet, G. Van der Mensbrugghe, W. Spring, Louis Henry, M. Mourlon, P. De Heen, C. Le Paige, J. Deruyts, Léon Fredericq, V. Masius, J. Neuberg, A. Lancaster, A.-F. Renard, L. Errera, C. Vanlair, Julien Fraipont, *membres;* P. Francotte, Paul Pelseneer et Émile Laurent, *correspondants.*

M. Terby exprime son vif regret de ne pouvoir, par suite de son état de santé, assister à la séance de ce jour.

CORRESPONDANCE.

M. Ach. Grégoire, directeur *ad interim* de l'Institut chimique et bactériologique de l'État, à Gembloux, demande le dépôt dans les archives d'un billet cacheté daté de Gembloux, le 15 décembre 1902. — Accepté.

— La Société industrielle d'Amiens envoie le programme des questions qu'elle a mises au concours pour l'année 1902-1903.

— Hommage d'ouvrage :

Les origines de la légende des nutons; par Ernest Doudou. Paris, 1902, extrait de la *Revue des traditions populaires.* — Reproduction littérale du manuscrit portant le même titre soumis à la Classe dans sa séance du 8 novembre 1902 et dont le dépôt a été décidé aux archives, sur la proposition de M. Dupont.

JUGEMENT DU CONCOURS ANNUEL (1902).

Sciences mathématiques et physiques.

DEUXIÈME QUESTION.

On demande des recherches nouvelles sur la viscosité des liquides.

Rapport de M. Van der Mensbrugghe, premier commissaire.

« L'auteur de ce mémoire a envoyé la préface de son travail à la fin du mois de juillet dernier, et l'exposé de ses expériences à la fin du mois d'août.

Comme la date avant laquelle il fallait faire parvenir le travail est le 1er août, j'estime que le prix ne peut pas être décerné, car ce serait là un précédent des plus fâcheux.

Du reste, indépendamment de l'envoi trop tardif du manuscrit, je ne pourrais pas proposer de le couronner.

En effet, le petit historique servant d'introduction est fort incomplet, l'auteur ne rappelle ni les expériences de Joseph Plateau sur la viscosité superficielle des liquides, laquelle est toute différente de la viscosité intérieure, ni les recherches de notre confrère M. De Heen sur le frottement intérieur des solutions salines.

En second lieu, voici les principaux résultats obtenus :

1° L'auteur prouve que pour obtenir des mesures comparables, il faut se servir de tubes capillaires droits.

2° Les solutions salines dans des mélanges d'alcool et d'eau avec peu d'alcool se comportent comme les solutions aqueuses.

3° Les solutions dans l'alcool pur se conduisent tout autrement que les solutions aqueuses.

C'est à propos de ce résultat que l'auteur aurait trouvé de curieux rapprochements entre les expériences de J. Plateau et les siennes. Pareille lacune me paraît fort regrettable.

4° Il termine en vérifiant plusieurs expériences du physicien allemand Mühlenbein; il trouve que quelques-uns des résultats de ce savant sont inexacts.

En résumé, je conclus que ces résultats ne sont ni assez nouveaux ni assez importants pour mériter une mention honorable.

L'auteur a joint à son manuscrit, outre une photographie représentant une partie de son cabinet de travail avec les principaux appareils, une brochure où M. Mühlenbein décrit les expériences rappelées dans le mémoire.

Le concurrent demande le renvoi de cette brochure; c'est à la Classe même qu'il appartient de prendre une décision à cet égard. »

—

Rapport de M. De Heen, deuxième commissaire.

« J'estime avec mon savant confrère, M. Van der Mensbrugghe, que le travail présenté ne possède pas les qualités suffisantes pour être couronné. Cependant il résulte pour moi de l'examen de ce mémoire qu'il est l'œuvre d'un commençant ayant fait preuve d'esprit d'observation et d'esprit d'expérimentation. Les observations sont faites avec soin, et dès lors il y a lieu de les faire connaître.

En résumé, je pense qu'il faut encourager l'auteur en l'engageant à persévérer dans la voie où il est entré.

Il n'y a pas lieu de couronner le mémoire, mais je propose de remettre la question au concours. »

—

Rapport de M. W. Spring, troisième commissaire.

« Je me rallie complètement à l'avis de notre savant premier commissaire, qui estime que le travail portant la devise : *Nec aspera terrent,* n'est pas dans les conditions imposées par le programme pour pouvoir être accueilli; il me paraît évident qu'en fixant un délai pour l'envoi d'un mémoire, on a entendu que le mémoire entier fût prêt pour l'époque voulue et non une partie seulement, quelques admissibles que puissent être d'ailleurs les raisons que l'auteur pourrait produire pour justifier son retard. *Dura lex, sed lex.*

Cela étant, il n'y a pas lieu de se prononcer, à présent, sur la valeur du travail qui nous est soumis, mais de remettre la question au concours. De cette façon, l'auteur pourra, s'il le veut, ne pas perdre le fruit de son travail. »

La Classe décide que la question sera remise au concours.

—

SIXIÈME QUESTION.

Faire l'histoire et la critique des expériences sur l'induction unipolaire de Weber, et élucider, au moyen de nouvelles expériences, les lois et l'interprétation de ce fait physique.

Rapport de M. Ch. Lagrange, premier commissaire.

« Le mémoire comprend deux parties. Dans la première, l'auteur rappelle les différentes lois élémentaires proposées pour exprimer l'action réciproque de deux éléments de courants, ou d'un élément de courant et d'un pôle, et signale, ce que l'on savait, l'indétermination de la question, provenant de ce que l'on n'observe que des actions intégrales propres à des circuits fermés. Il montre ensuite la nécessité de distinguer entre le cas d'un courant tout entier extérieur à un aimant et celui d'une portion intérieure; et il présente à cet égard une interprétation du mouvement de l'électricité dans un aimant en rotation, interprétation dans le point de vue de laquelle il se propose d'examiner les différentes expériences déjà faites.

La seconde partie est une revue historique assez complète des travaux sur l'induction et l'induction unipolaire, depuis les premières recherches de Faraday et le mémoire classique de Weber jusqu'aux travaux les plus récents; conformément à ce qui est annoncé dans la première partie, une partie des faits expérimentaux acquis est analysée dans le point de vue de l'interprétation que l'auteur y mentionnait.

Ce recueil de documents présente sans aucun doute, en lui-même, beaucoup d'intérêt; il prouve aussi que l'auteur s'est longuement occupé du sujet; il paraît

néanmoins tout à fait insuffisant pour justifier l'obtention du prix, attendu que le mémoire n'aborde même pas la partie de la question de concours la plus importante, celle qui sollicitait une recherche originale, savoir la demande d'expériences nouvelles destinées à élucider les lois du phénomène de l'induction unipolaire. L'auteur insiste beaucoup sur ce que des lois élémentaires différentes peuvent donner des explications également satisfaisantes des phénomènes qui concernent des courants fermés, et il semble vouloir dire par là que la détermination d'une loi élémentaire est, à quelque égard, illusoire. Mais la question proposée ne parlait pas de lois élémentaires d'un caractère abstrait, mais bien de *lois expérimentales* à découvrir ou à élucider par des *recherches expérimentales* nouvelles : telle est, par exemple et avant tout, la recherche de l'*origine* du courant provoqué par la rotation de l'aimant, ou d'un conducteur concentrique (disque de cuivre) dans le champ de l'aimant, objet auquel le mémoire ne touche même pas, et qui, par l'*étude du champ électrostatique* du corps en rotation, concerne directement un problème capital de la physique du Globe. C'était, en partie, en vue de cette application à la physique du Globe que la question avait été mise au concours.

Tout en rendant hommage aux efforts faits par l'auteur, on est donc contraint de conclure qu'il n'a pas satisfait aux conditions du concours, et qu'il n'y a donc pas lieu de lui décerner le prix.

Son travail actuel est néanmoins une première étape pour la continuation de recherches où il y a tout lieu de l'encourager, car il est évident, par la seule lecture, que l'auteur n'est pas le premier venu; ajoutons que lui-même d'ailleurs reconnaît, dès le commencement, le caractère

incomplet de son mémoire; il l'a donc présenté en fait moins comme une solution de la vraie question que comme un document préparatoire. A ce dernier titre, il est certainement très digne d'intérêt. »

M. De Heen, deuxième commissaire, déclare se rallier aux conclusions du rapport de M. Lagrange.

Rapport de M. Van der Mensbrugghe, troisième commissaire.

« Le mémoire envoyé sous la devise : *To be or not to be, that is the question*, ne répond pas directement, il est vrai, à la question proposée; toutefois il dénote une connaissance du sujet plus que suffisante pour que l'Académie encourage l'auteur en remettant la question au concours. C'est dans ce sens que je me rallie volontiers aux conclusions du premier commissaire, M. Lagrange. »

La Classe décide que la question sera remise au concours.

SCIENCES NATURELLES.

SEPTIÈME QUESTION.

On demande de nouvelles recherches sur la formation des substances albuminoïdes chez les végétaux.

Rapport de M. Errera, premier commissaire.

« A la fin du rapport sur cette même question de concours, j'exprimais, il y a un an, le vœu de voir l'auteur du mémoire qui nous était soumis reprendre ses expériences et parfaire son œuvre. Ce double souhait s'est réalisé.

Avec la même épigraphe : *Solem quis dicere falsum audeat*, le mémoire de 1901 nous revient aujourd'hui mieux divisé, mieux ordonné et plus complet.

Parmi les sources d'azote, l'auteur continue, il est vrai, à omettre — je ne sais pour quelle raison — l'acide nitreux et les nitrites, alors que leur utilisation par les microbes de la nitratation n'est cependant pas douteuse.

La partie historique et critique mérite les éloges que nous lui avons déjà décernés : il est inutile d'y revenir en détail. Je me permettrai seulement de signaler de nouveau à l'auteur quelques remarques indiquées dans mon premier rapport et dont il ne semble pas avoir tenu compte. Ainsi, en traitant de l'assimilation de l'azote ammoniacal et du rôle de la lumière, les intéressants travaux de Pagnoul devraient certes être mentionnés ; de même, les recherches de M. Jorissen, à propos de l'acide prussique dans l'Ancolie. Il persiste aussi à généraliser bien vite les belles observations de Treub sur le *Pangium* et à en conclure, un peu prématurément, que l'acide cyanhydrique est, au moins chez certains végétaux, le premier produit de l'assimilation des nitrates.

Disons encore qu'en parlant des expériences de Saïda sur l'assimilation de l'azote libre par les moisissures, l'auteur paraît ignorer les résultats discordants de Czapek.

Mais j'ai hâte d'en venir à la partie expérimentale et personnelle du mémoire.

Après avoir fait connaître les méthodes de dosage de l'azote qu'il a employées, l'auteur décrit six expériences de culture.

Les trois premières figuraient seules dans son mémoire de l'an passé. On se souvient peut-être qu'elles se réfèrent à deux Cruciféracées : le Cresson alénois (*Lepidium sati-*

vum) et la Moutarde blanche (*Sinapis alba*). La première établit que des plantules vertes de Cresson, exposées à la lumière, peuvent former des substances albuminoïdes au moyen de l'azote qu'elles empruntent au sulfate d'ammoniaque; dans l'obscurité, elles assimilent également cet azote ammoniacal, mais elles arrivent seulement à produire des corps amidés, tandis qu'il y a une légère diminution de leur teneur en substances albuminoïdes.

Il s'agit, sans doute, dans cette expérience et dans les suivantes, de « cultures aqueuses », telles qu'on les pratique d'ordinaire dans les laboratoires de physiologie végétale; mais l'auteur a négligé de le dire expressément. Il est regrettable aussi qu'il se borne à indiquer en « pour cent » la composition des mélanges salins ajoutés à ses cultures. Mieux eût valu donner les quantités absolues de chaque élément mises à la disposition d'un poids déterminé (ou d'un nombre déterminé) de plantes. Remarquons encore que dans la deuxième expérience, l'auteur ne mentionne l'addition d'aucun phosphate : cela est-il intentionnel ou est-ce, comme je le crois, un oubli ?

La deuxième expérience montre que des plantules vertes de Cresson, cultivées, à la lumière, dans l'eau distillée, jusqu'à ce que leur croissance s'arrête, ont détruit une quantité notable de leurs matières albuminoïdes, avec production de corps amidés et de sels ammoniacaux. Leur fournit-on maintenant de l'azote sous forme de nitrates et de la matière organique sous forme de saccharose, on constate, dans l'obscurité, la reconstitution d'une certaine quantité de matières albuminoïdes, sans que l'on puisse affirmer si l'azote de celles-ci provient des corps amidés résiduels ou des nitrates assimilés; en tout

cas, l'azote organique total augmente. A la lumière, les plantules forment, bien entendu, des matières albuminoïdes en abondance au moyen des nitrates.

Dans la troisième, on a étudié l'utilisation de l'ammoniaque et de l'acide nitrique par de jeunes plantes de Moutarde. Vertes et exposées à la lumière, elles élaborent des substances albuminoïdes aux dépens du sulfate d'ammoniaque et, plus encore, aux dépens du nitrate de potassium; « elles ont aussi formé un supplément de corps amidés avec le premier de ces sels ». Au contraire, lorsqu'elles sont étiolées et maintenues dans l'obscurité, on n'y observe aucune synthèse de matières albuminoïdes. « Celles auxquelles on avait donné du nitrate contenaient de l'ammoniaque, due à la réduction de ce sel, et présentaient un gain assez faible en produits amidés de même origine. »

Parmi les essais relatés pour la première fois dans le mémoire actuel, l'expérience IV est consacrée à l'assimilation de l'acide nitrique, à l'abri de la lumière, par des tiges étiolées de Poireau (*Allium Ampeloprasum* var. *Porrum*) et de Chicorée (*Cichorium Intybus*) : pour ces deux plantes, les dosages prouvent qu'il n'y a eu, dans ces conditions, aucune formation de matières albuminoïdes, quoiqu'on leur offrît, outre le nitrate de potassium, de la saccharose.

L'expérience V a porté sur toute une série de plantes : tiges vertes, feuillées, de Pomme de terre; tiges, les unes étiolées, les autres vertes, d'Asperge; tiges vertes de Moutarde blanche et de Mélilot élevé (*Melilotus albus*); feuilles d'Épinard; fleurs de Lilas Varin. Pour chaque catégorie, le dosage des albuminoïdes fut exécuté sur un lot témoin, un lot laissé pendant un jour dans l'obscurité

et un lot exposé pendant un jour à l'insolation : les spécimens de ces deux dernières sortes plongeaient, par leur base, dans une solution de nitrate de potassium à 1 ‰, additionnée de 2 % de saccharose. Il y avait ainsi, en tout, vingt et un lots. Voici la conclusion qui ressort des analyses : « Aucune des espèces étudiées n'a offert, dans l'obscurité, une augmentation en matières albuminoïdes. Et, à la lumière, seuls les organes à chlorophylle (l'Épinard excepté) ont présenté un accroissement de ces substances. Le résultat donné par cette dernière espèce s'explique probablement par l'immersion complète des feuilles dans la solution nitrique. »

Enfin, l'auteur soulève une question très intéressante, à laquelle il s'efforce de répondre par sa sixième expérience. On connaît aujourd'hui des enzymes présidant à une foule de phénomènes physiologiques, non seulement pour la digestion, mais encore pour l'oxydation respiratoire, etc.; et l'on sait aussi que, dans quelques cas, le même enzyme peut exercer, à côté de l'action de dédoublement, une action inverse, de synthèse. Il était donc légitime de se demander si des enzymes interviennent peut-être dans la réduction de l'acide nitrique par les plantes et dans la production des matières albuminoïdes. L'auteur s'est assuré que les sucs végétaux (de Moutarde, étiolée ou verte) mis en présence de nitrate, dans l'obscurité, ne manifestent aucune augmentation de leur teneur en substances albuminoïdes et en corps amidés; mais il y a accroissement de la quantité d'azote ammoniacal, par suite de la réduction partielle du nitrate par les sucs. Ce dernier phénomène étant plus sensible avec les sucs frais qu'avec ces mêmes sucs chauffés à 120°, il n'est pas impossible que des enzymes y prennent une certaine

part; mais on ne peut considérer la chose comme définitivement établie.

L'expérience présente, du reste, une grave lacune. L'auteur ayant montré, par ailleurs, le grand rôle que joue la lumière dans la synthèse des albuminoïdes, il ne suffisait pas d'éprouver l'action des sucs végétaux sur les nitrates, dans l'obscurité : il aurait fallu faire également cet essai à la lumière, et il eût même été utile d'ajouter des hydrates de carbone solubles à une partie des sucs, pour se rapprocher le plus possible des conditions normales. De cette façon, l'expérience aurait eu bien plus de valeur, — quoique je ne pense point, quant à moi, qu'elle eût révélé, même ainsi conduite, une formation extra-cellulaire de substances albuminoïdes.

Les conclusions sont présentées par l'auteur en quelques pages sobres et précises. L'assimilation de l'azote libre, celle de l'azote ammoniacal et de l'azote nitrique, tant par les végétaux inférieurs que par les plantes supérieures, y sont succinctement passées en revue. Tout en notant que les plantes inférieures, non vertes, réalisent la synthèse complète des substances albuminoïdes à l'obscurité, que les plantes supérieures, vertes, peuvent former, à l'obscurité et même dans leurs organes privés de chlorophylle, une certaine quantité de corps amidés, et sans contester absolument la production de matières albuminoïdes à l'obscurité chez le *Lemna* alimenté par du sucre et des sels ammoniacaux, comme Hansteen semble l'avoir établi, l'auteur arrive cependant, en fin de compte, à formuler cette conclusion essentielle *pour les diverses espèces de plantes supérieures sur lesquelles ont porté ses recherches :*

« *Il n'y a production incontestable de matières albumi-*

noïdes aux dépens de combinaisons azotées minérales qu'à la lumière et dans les organes à chlorophylle. »

Tel n'est point le seul résultat de ce travail, mais c'en est le principal.

Malgré quelques lacunes et quelques omissions que nous n'avons pas dissimulées, le mémoire dont nous venons de faire un résumé rapide est méthodique et soigné. Il témoigne d'une connaissance approfondie du sujet. Il représente un labeur considérable. Car chacune des six expériences qu'il comprend constitue, en réalité, une série d'essais comparatifs et comporte une longue suite d'analyses chimiques.

J'estime donc que ces recherches apportent une contribution importante à la solution du grand problème de la formation primaire des matières albuminoïdes chez les êtres vivants : l'Académie a lieu de se féliciter de les avoir provoquées. Aussi ai-je l'honneur de proposer à la Classe de couronner ce mémoire et d'en ordonner l'impression. »

—

Rapport de M. A. Jorissen, deuxième commissaire.

« Conformément au vœu exprimé, en 1901, par le savant premier commissaire, l'auteur du mémoire qui avait été adressé à l'Académie avec la devise : *Solem quis dicere falsum auserit*, a institué plusieurs expériences nouvelles sur l'assimilation de l'azote, et comme le fait remarquer M. Errera, le travail nous revient aujourd'hui plus complet, sous la même épigraphe. L'année dernière déjà, en formulant quelques réserves au sujet de certaines théories développées dans le texte, je déclarais qu'à mon avis, le mémoire serait lu avec intérêt, non seulement parce qu'il contenait un exposé clair et méthodique des

observations recueillies précédemment sur la formation des matières albuminoïdes chez les végétaux, mais encore parce que l'auteur y décrivait des recherches originales, exécutées judicieusement et qui avaient abouti à des résultats importants au point de vue de cette étude.

Je maintiens ces appréciations pour ce qui concerne le nouveau travail qui nous est soumis, et je suis heureux de me joindre au savant premier commissaire pour proposer à l'Académie de couronner ce mémoire et d'en ordonner l'impression. »

M. Fredericq, troisième commissaire, déclare se rallier aux conclusions des rapports de ses deux confrères.

La Classe adoptant les conclusions des rapports de ses commissaires a décerné sa médaille d'or, d'une valeur de *mille francs*, aux auteurs du mémoire, MM. Émile Laurent (correspondant de la Classe) et Émile Marchal, professeurs à l'Institut agricole de l'État, à Gembloux.

COMITÉ SECRET.

La Classe procède aux élections pour les places vacantes.

Les résultats du concours et des élections seront proclamés en séance publique.

PRÉPARATIFS DE LA SÉANCE PUBLIQUE.

Conformément au règlement, M. Van Beneden, en sa qualité de directeur, ainsi que M. Masius, donnent lecture de leurs communications pour la séance publique.

CLASSE DES SCIENCES.

Séance publique du 16 décembre 1902.

M. Éd. Van Beneden, directeur, président de l'Académie.

M. le chevalier Edm. Marchal, secrétaire perpétuel.

Sont présents : MM. P. Mansion, *vice-directeur;* Éd. Dupont, C. Malaise, Folie, J. De Tilly, Ch. Van Bambeke, Alfr. Gilkinet, G. Van der Mensbrugghe, M. Mourlon, P. De Heen, C. Le Paige, Léon Fredericq, V. Masius, A. Lancaster, A.-F. Renard, L. Errera, Julien Fraipont, *membres;* P. Francotte, A. Gravis, Émile Laurent et A. Lameere, *correspondants.*

Assistent à la séance :

Classe des lettres et des sciences morales et politiques. — MM. G. Monchamp, Ern. Discailles, Ch. De Smedt et Jules Leclercq, *membres.*

Classe des beaux-arts. — MM. G. Huberti, *vice-directeur;* F.-A. Gevaert, G. De Groot, Gustave Biot, Henri Hymans, A. Hennebicq, Charles Tardieu, J. Winders, Ém. Janlet et Edgar Tinel, *membres.*

La reproduction des animaux et la continuité de la vie; discours par Édouard Van Beneden, directeur de la Classe, président de l'Académie.

Toutes les spéculations destinées à expliquer la genèse et la filiation des animaux, depuis l'antiquité jusqu'à la seconde moitié du XIXe siècle, reposent sur une notion fondamentale commune : l'idée de la discontinuité de la vie. Aux yeux des naturalistes et des philosophes, les organismes apparaissaient comme les produits d'une activité inhérente à la matière inerte, ou comme les manifestations de forces véritablement créatrices résidant dans les êtres vivants eux-mêmes. Dès le premier moment de son existence, dès l'instant de sa conception, l'organisme, animé par un principe un et indivisible, constituait une entité absolument distincte de celle de ses progéniteurs. En dernière analyse, ces croyances procèdent d'un fait de conscience; elles ont leur raison d'être dans le sentiment très net que nous avons de notre unité et de notre personnalité.

D'innombrables hypothèses ont été imaginées pour rendre compte de la génération. On peut les classer en deux grandes catégories. Les unes admettaient que des liquides, tel le contenu fluide des œufs, s'organisent à un moment donné; que l'embryon naît de substances non vivantes, quoique produites par des êtres doués de vie, grâce à une influence mystérieuse, autant dire par une sorte de génération spontanée. Les autres, ralliant les partisans de l'ancienne théorie de l'évolution et de l'em-

boîtement des germes, affirmaient la préexistence dans l'œuf d'un être en miniature, renfermant lui-même les ébauches des générations futures; les premiers représentants d'une espèce auraient contenu dans leur sein l'espèce tout entière. Destinés à ne voir le jour qu'en ordre successif, les individus auraient été créés simultanément; la reproduction serait un déboîtement et l'évolution embryonnaire et extra-utérine un accroissement pur et simple.

Cette idée de discontinuité est celle dont s'inspira Linné, quand il formula sa définition de l'espèce; c'est elle aussi qui servit de base à Cuvier pour sa théorie des créations successives.

Les principes de la biologie contemporaine forment exactement le contre-pied de ces doctrines. Battue en brèche par la science expérimentale, l'hypothèse de la génération spontanée est aujourd'hui définitivement condamnée; tous les êtres vivants, que nous connaissons, quelque infimes qu'ils soient, procèdent de parents semblables à eux. La démonstration de cette loi, inaugurée par les célèbres expériences de Redi, a été achevée par les admirables travaux de Pasteur. Répudiant les fantaisies des évolutionnistes d'autrefois, la doctrine de l'épigenèse, déjà défendue au XVIIe siècle par Harvey, démontrée au siècle suivant par G.-F. Wolff, prévaut, à l'heure actuelle, dans tout le monde savant. On s'est aperçu que la théorie des créations successives se confond avec l'hypothèse de la génération spontanée; le transformisme s'est imposé à tous les esprits, et des recherches relatives à la propagation des êtres s'est dégagée peu à peu la notion fondamentale de la continuité de la vie.

Je me propose de définir le sens que les biologistes attachent à cette expression et de passer en revue un certain nombre de faits, dont nous pouvons conclure que les organismes *se multiplient*, mais qu'*ils n'engendrent pas*.

Parmi les découvertes sans nombre qui ont contribué à l'édification de la biologie moderne, il n'en est aucune que n'ait dépassé en importance la démonstration faite par Schwann, en 1839, de l'identité essentielle de structure et d'accroissement des animaux et des plantes; aucune n'a exercé une influence plus grande sur les progrès réalisés dans l'étude de la vie. En établissant que celle-ci est le produit des activités inhérentes aux éléments anatomiques, chez les Animaux comme chez les Plantes, que ces éléments, quelles que soient d'ailleurs leur diversité apparente et leurs propriétés particulières, sont réductibles à un seul et même type fondamental, la cellule, que toute cellule est par elle-même une unité vivante, et que les fonctions des organes ne sont autre chose que la résultante du travail collectif des unités anatomiques, Schwann a provoqué une transformation complète des anciennes conceptions biologiques, et jeté les bases scientifiques sur lesquelles reposent toutes les idées actuelles sur la constitution et les fonctions des êtres vivants.

A l'heure qu'il est, nous connaissons deux grandes catégories d'organismes. Les uns sont formés, leur vie durant, d'une seule et unique cellule, qui suffit à l'accomplissement de toutes les fonctions. On les a réunis sous le nom de Monoplastides ou Unicellulaires. Ce groupe comprend les Protozoaires et les Protophytes,

dont les formes infiniment variées se trouvent répandues dans tous les milieux. Les plus généralement connus, de nom tout au moins, sont les Infusoires. En raison de leurs dimensions minuscules, ils échappent à l'observation des profanes; mais ils n'en remplissent pas moins, dans l'économie de la nature, un rôle dont l'importance ne le cède en rien à celui des géants de la création.

Le second groupe comprend les Animaux et les Plantes proprement dits. Ils sont tous constitués par des centaines, des millions, des milliards de cellules plus ou moins étroitement associées. On leur a imposé la dénomination de Polyplastides ou d'organismes pluricellulaires. Ils sont aux premiers ce que l'essaim est à l'abeille, ce que la nation est à l'individu, ce qu'est la communauté aux membres qui la composent. L'activité vitale de ces êtres composés, la chose est depuis longtemps démontrée, ne résulte pas de la présence d'un principe ou d'une force directrice tenant sous sa dépendance les organes et les fonctions; elle représente, au contraire, l'ensemble des énergies individuelles des cellules associées, comme une symphonie est la somme des sonorités dues au jeu harmonique des instruments.

Rien ne prouve mieux la vitalité propre à tous les éléments cellulaires du corps que les processus d'accroissement, de régénération et de greffe, dont se montrent capables des organes, des groupes d'organes ou des fragments d'organes séparés des animaux dont ils faisaient partie.

L'ancienne observation de Vulpian sur les queues amputées des têtards de grenouille nous en fournit un exemple typique.

Sur des larves spontanément écloses, depuis vingt-quatre heures, Vulpian pratique l'amputation de la queue. Au moment de l'opération, comme on le constate régulièrement chez des larves de cet âge, on ne parvient à distinguer, par transparence, aucun des organes profonds. La cause en est double : les jeunes cellules sont encore bourrées à ce moment de grains vitellins opaques et l'épiderme superficiel reste fortement chargé d'un pigment noir ; aucun vaisseau n'apparaît encore dans l'enveloppe cutanée. Deux jours plus tard, la partie axiale de la queue commence à se différencier ; on y reconnaît déjà, quoique un peu confusément, les segments musculaires avec leurs cloisons obliques, tandis que la surface de la plaie bourgeonne et se cicatrise. Au quatrième jour, les limites des segments musculaires s'accusent davantage ; les nageoires médianes se différencient plus nettement du tronc; les granules vitellins subissent une résorption croissante, d'où résulte une translucidité plus grande des tissus. En même temps, de légers mouvements spontanés se manifestent dans la queue. Le sixième jour, on arrive à percevoir distinctement le parallélisme des fibres musculaires, le tractus que forme la colonne vertébrale et des vaisseaux sanguins en grand nombre. Le huitième et le neuvième jour, la masse s'est complètement éclaircie; les ramifications vasculaires sont beaucoup plus compliquées et plus apparentes; des globules du sang, d'ailleurs immobiles, se montrent dans quelques-uns d'entre eux. De leur côté, les granulations vitellines ont en grande partie disparu. A ce moment, dit Vulpian, il est facile de voir que la queue s'est considérablement accrue en *longueur*, en *largeur* et en *hauteur*.

Cette vie indépendante, toutefois, ne saurait perdurer.

Vers le dixième jour, quelquefois plus tôt, le segment meurt, parce que les réserves alimentaires sont épuisées et que la circulation, indispensable à l'entretien des organes et des tissus, fait ici complètement défaut. Si l'on compare alors à ce cadavre de queue l'organe correspondant de larves non mutilées, nées le même jour, on constate qu'au point de vue de son volume, de son poids et de sa structure, il ne diffère en rien de ses congénères.

Ainsi donc, voilà une partie importante du tronc isolée de l'organisme relativement supérieur, dont elle était partie intégrante, qui, non seulement continue à vivre, mais encore grandit, se transforme, se différencie, exactement comme s'il était resté en place. La vie ne s'arrête, le développement ne cesse qu'à l'instant où les dépôts nutritifs accumulés dans les cellules ont été digérés, absorbés et assimilés jusqu'à leur dernier vestige.

Voici maintenant un autre exemple, non moins frappant, de cette autobiose, fourni cette fois par la nature elle-même, en dehors de toute intervention expérimentale On sait que certains animaux, les Crabes et les Lézards entre autres, s'infligent assez fréquemment des amputations spontanées. Mon intention n'est pas de décrire cette très étrange particularité, si ingénieusement analysée par notre savant confrère L. Fredericq et qu'il a baptisée du nom d'autotomie : car il s'agit, dans ce cas, d'un sacrifice partiel auquel se résout l'animal, quand son existence est menacée. Il consent à perdre un membre, dont il peut au besoin se passer, pour sauver le reste.

Le phénomène qui doit ici fixer notre attention appartient à un autre ordre de faits. Il consiste dans l'abandon de certains organes destinés à jouer un rôle, souvent très important, après leur séparation.

L'exemple le plus généralement connu est tiré de l'histoire de l'Argonaute mâle. A l'époque de la maturité sexuelle, un des huit bras se libère spontanément, emportant avec lui les éléments germinateurs qui devront féconder les œufs. Il s'attache à la femelle au moyen de ses ventouses et s'y meut à la façon d'un ver parasite, jusqu'à ce qu'il ait atteint le but de ses pérégrinations : à savoir l'accomplissement de l'acte sexuel. Ces tentacules isolés ont une certaine ressemblance avec un helminthe, pourvu de ventouses, au point que Cuvier les prit autrefois pour des parasites et les décrivit sous le nom d'Hectocotyles.

Quelque chose d'analogue s'observe chez les Hydroméduses que la plupart des naturalistes considèrent comme des animaux sexués; des arguments puissants plaident cependant en faveur de l'opinion qui tend à les assimiler, non pas à des individualités équivalentes aux polypes, mais bien à des organes homologues aux gonades des Hydres. Délaissant l'animal dont ils font partie, ces organes mènent une vie indépendante et libre, mangent, digèrent, s'accroissent et produisent les éléments sexuels, dont la dissémination est assurée par la mobilité des Méduses.

Non seulement des organes détachés peuvent continuer à vivre et à grandir, s'ils réussissent à se procurer de quoi suffire à leur nutrition, mais un fragment quelconque du corps peut, chez des animaux relativement simples, régénérer tout l'organisme. Qui ne connaît les étonnantes observations de Trembley sur les Polypes d'eau douce? Une Hydre est coupée en travers par le milieu du corps; au bout de quelques jours, la tête a régénéré la queue, et

celle-ci, de son côté, se garnit d'une nouvelle tête; qu'on la sectionne suivant son axe, la moitié droite bientôt se complète par une moitié gauche et vice versa. On peut l'écarteler, la fendre en long, puis couper transversalement chacune de ses moitiés; on peut la réduire en tranches par des incisions parallèles; on peut la morceler en segments informes; à cette condition toutefois que leurs dimensions ne descendent pas au-dessous d'un sixième de millimètre et que chacune des couches cellulaires de la paroi du corps y soit représentée, on verra chacun de ces fragments régénérer une Hydre absolument normale. Seuls les tentacules paraissent dépourvus de ce merveilleux pouvoir.

Et qu'on ne s'imagine pas que les Hydres, de par l'extrême simplicité de leur organisation, soient dénuées de ces facultés spéciales qui, aux yeux de la plupart des gens, caractérisent l'animal. Trembley a établi, à surabondance de preuves, que, sous ce rapport, les Polypes d'eau douce ne sont nullement inférieurs à beaucoup d'autres animaux plus brillamment organisés. Elles marchent à peu près comme le font les Chenilles arpenteuses et les Sangsues; elles exécutent donc des mouvements volontaires, parfaitement coordonnés; elles sont maîtresses absolues de leur locomotion et manœuvrent avec une remarquable adresse leurs appareils de préhension; suivant qu'elles sont repues ou qu'elles ont faim, elles abandonnent ou retiennent une proie glissant le long de leurs bras. La sensibilité est des plus délicates : elles distinguent fort bien, au simple contact, les propriétés des objets; privées d'yeux, elles se montrent cependant impressionnables à la lumière, qui exerce sur elles une singulière attraction. On ne peut leur refuser enfin une

perception très nette du but qu'elles veulent atteindre, ni le choix des moyens dont elles disposent pour y parvenir.

Qu'il me soit permis, à ce propos, de signaler un fait dont je fus témoin, il y a de cela quelque vingt ans. M'occupant à cette époque des Trichodines, ces curieux Infusoires, dont les Polypes d'eau douce sont parfois couverts, je tenais en culture de nombreux exemplaires de l'Hydre verte. J'avais abandonné dans un cristallisoir peu profond une Hydre à laquelle j'avais enlevé un grand nombre de ses parasites. Le lendemain, je la trouvai fixée au fond du vase, magnifiquement épanouie et en attitude de pêche. Cette expression pourra paraître singulière; mais elle se justifie par la forme et le jeu de l'appareil dont les Hydres se servent pour capturer leurs proies; il rappelle à certains égards l'engin d'un pêcheur à la ligne. Je servis à ma prisonnière cinq Daphnies, saisies au moyen d'une pipette. Tout d'abord, les petits Crustacés nagèrent de compagnie, se tenant à l'écart, inconsciemment peut-être, du danger qui les menaçait. Mais une demi-heure ne s'était pas écoulée que je trouvai l'un d'eux, déjà happé par le Polype, la tête prise près de l'extrémité d'un tentacule. La Daphnie se débattit d'abord énergiquement, comme le ferait une Ablette prise à l'hameçon. Cédant à ces tractions désordonnées, le bras de l'Hydre s'étira en un filament d'une longueur démesurée. Je crus un instant que la Daphnie réussirait à s'échapper. Mais bientôt ses mouvements se ralentirent; l'appendice du Polype auquel elle demeurait fixée se contourna en tire-bouchon, pour l'amener à la bouche, et la distance qui séparait les adversaires diminuait à vue d'œil, quand, dans une dernière convulsion,

la Daphnie parvint à se dégager; mais pour tomber inerte, épuisée, à demi-morte au fond du réservoir. Moins d'une minute après, je vis l'Hydre, bien épanouie jusqu'ici, se raccourcir considérablement, puis infléchir ses tentacules vers le fond du vase, les y étaler et les promener, tâchant manifestement de retrouver la proie perdue. Celle-ci fut retrouvée, amenée à la bouche et définitivement déglutie.

Je ne conclurai pas de cette observation, comme notre très regretté confrère Delbœuf, auquel j'en fis part, que cette Hydre avait conscience du principe « rien ne se crée, rien ne se détruit »; on pourrait tout aussi bien en inférer qu'elle connaissait, dans la pratique du moins, les lois de la pesanteur; mais l'expérience prouve à l'évidence que l'Hydre conserve le souvenir de ses sensations et qu'elle coordonne ses mouvements en vue d'un résultat voulu.

Il existe donc, dans la nature, des êtres jouissant de tous les attributs de l'animalité, auxquels on doit même reconnaître une certaine somme d'intelligence, qui se laissent couper en morceaux, sans que leur existence en soit compromise; chaque segment peut devenir une individualité complète, en tout semblable à celle dont il procède.

Or, ce que nous faisons au moyen de ciseaux, ces mêmes Hydres savent le réaliser sans l'aide d'aucun instrument. Trembley, Rœsel et Laurent ont vu le corps de ces Polypes s'étrangler spontanément; puis, la constriction s'accusant de plus en plus, la masse entière de l'animal se résoudre en deux portions totalement indépendantes, qui, l'une et l'autre, reproduisirent un organisme parfait, comme dans les cas de scission artificielle. Néan-

moins, ce n'est pas là le moyen que choisissent d'ordinaire ces animaux pour effectuer leur propagation. Ils recourent généralement à un autre procédé, celui de la gemmation, lequel se rapproche singulièrement du bourgeonnement des Plantes.

La scissiparité et la gemmiparité, de même que la faculté de régénération, sont extrêmement répandues dans les rangs inférieurs du Règne animal. Une foule de Cnidaires, des Vers Plats, des Annelés, les Bryozoaires, des Échinodermes, des Tuniciers et d'autres encore, disposent, à des degrés divers, de l'un ou l'autre de ces modes de multiplication. Mais chez eux l'agamisme, si je puis ainsi m'exprimer, n'existe jamais seul. Tous ces animaux sont également pourvus d'organes sexuels et se multiplient au moyen d'œufs et de spermatozoïdes.

Dans les embranchements supérieurs, chez les Mollusques, les Arthropodes et les Chordés, la faculté de régénérer les organes amputés ne va pas jusqu'à reconstituer un être nouveau. Chez un Crustacé ou un Insecte, on verra bien encore repousser une patte ou une antenne, voire même un pédoncule oculaire; un Triton mutilé reformera sans peine, même plusieurs fois, tel ou tel de ses membres, sa queue, sa mâchoire inférieure ou son œil; mais les organes enlevés sont incapables de reproduire en entier la bête dont ils proviennent. Cette précieuse aptitude, que possèdent encore les vertébrés inférieurs, de régénérer des organes, tend à se perdre à mesure que l'on remonte l'échelle; elle est très limitée chez les Oiseaux et chez les Mammifères.

Des faits bien curieux, que je crois pouvoir rattacher aux phénomènes de scissiparité, ont été révélés, dans ces dernières années, grâce à l'introduction, dans le

domaine de l'embryologie, de la méthode expérimentale. Delage les a désignés sous le nom de « blastotomie ».

Dès 1837, Valentin avait réussi à obtenir un monstre double de Poulet, pourvu de deux bassins et de quatre membres postérieurs, pour avoir incisé longitudinalement un germe, après deux jours d'incubation.

L'embryologie expérimentale a réalisé, dans ces derniers temps, des phénomènes bien autrement extraordinaires : elle a démontré que l'on peut, d'un œuf unique, obtenir deux ou plusieurs embryons parfaits, entièrement indépendants, et différant seulement de l'embryon normal par des dimensions moindres.

On sait que, aussitôt après la fécondation, l'œuf se segmente, c'est-à-dire que la première cellule de l'embryon se divise successivement en deux, puis quatre, puis huit, puis seize et ainsi de suite, de manière à donner bientôt naissance à des centaines de cellules; et comme cette prolifération se poursuit pendant toute la durée du développement, et même durant la vie entière, il s'en forme des millions ou des milliards aux dépens d'un seul œuf. Aux premières cellules qui résultent de la segmentation de l'œuf fécondé, on donne le nom de blastomères.

Chez la grenouille, le premier plan de segmentation divise l'œuf en deux blastomères hémisphériques; au stade à quatre cellules, appelé stade quatre, chacun de ces éléments a la forme d'un quartier d'orange. Le troisième plan de segmentation est perpendiculaire aux deux premiers; il subdivise le contenu de l'œuf en huit blastomères.

Il y a de cela vingt-cinq ans environ, Roux, l'un des initiateurs de l'embryologie expérimentale, enrichit la

science d'une découverte importante. Il constata que, chez la grenouille, le premier plan de segmentation coïncide avec le plan médian de l'animal adulte; c'est-à-dire que toute la moitié droite du corps descend de l'un des deux premiers blastomères, disons le droit, la moitié gauche se développant aux dépens du blastomère gauche. En 1888, il réussit à tuer l'un des blastomères, en évitant de léser l'autre. Il vit alors ce dernier évoluer en une demi-larve, formée d'un demi-névraxe, d'un demi-tube intestinal, d'un œil unique, etc. De tels embryons peuvent se compléter par l'apparition ultérieure de la moitié absente, grâce à ce que l'on a appelé une post-régénération. Il en ressort que chacun des deux blastomères est virtuellement une larve complète.

Et, de fait, si, à l'exemple de Herlitska, on détache entièrement l'un de l'autre les deux blastomères du Triton, opération délicate qui s'accomplit au moyen d'un cheveu recourbé en anse, on obtiendra d'emblée, non pas deux embryons unilatéraux, mais un double produit tout à fait normal. Cette expérience a été répétée avec le même résultat sur d'autres animaux : par Morgan chez un Poisson (Fundulus), par Wilson chez l'Amphioxus; par Chabry et Driesch chez les Ascidies; par Morgan, Zoja et Delage chez des Échinodermes; par Zoja chez des Méduses.

Les œufs de tous les animaux ne se prêtent pas à la blastotomie, soit que la nature des enveloppes ovulaires la rende impraticable, soit que les conditions normales du développement s'opposent à sa réalisation. Mais la diversité des animaux, chez lesquels ces essais ont abouti, démontre bien qu'il ne s'agit pas là d'une aptitude propre à certains œufs exceptionnels, mais qu'elle est au

contraire caractéristique des premiers stades du développement de la plupart d'entre eux.

O. Schulze a découvert, au surplus, que la blastotomie proprement dite n'est pas le seul artifice qui permette de faire surgir deux larves d'un seul œuf : pour créer un monstre double, chez la grenouille, il suffit, en effet, d'opérer le renversement d'un œuf segmenté en deux, comprimé entre deux lames de verre.

Inversement, on est parvenu, grâce aux belles recherches de Morgan, à obtenir, par la conjonction de deux œufs différents, une gastrula unique. Ce qui, dans les conditions normales, eût fourni un animal complet, ne donne cette fois qu'un demi-animal (Échinodermes).

Le pouvoir que possèdent les deux premiers blastomères de produire chacun une larve parfaite n'est pas d'ailleurs exclusif au stade initial de la segmentation; il appartient également aux blastomères ultérieurs. Chez *Sphærechinus*, Morgan a obtenu des larves entières au moyen d'un seul blastomère des stades 2, 4, 8 et même 16. Zoja a réalisé le même tour de force sur des Oursins et des Méduses. Chez les Ascidies, Driesch a fait naître des embryons entiers de l'un quelconque des blastomères du stade 4. On peut en conclure que, si l'on isolait les uns des autres tous les blastomères d'un même stade, on pourrait, d'un seul œuf d'Oursin, par exemple, obtenir deux, quatre, huit ou même seize larves, suivant le moment choisi par l'opérateur.

Le phénomène de blastotomie semble être de même ordre qu'un mode de multiplication naturel observé chez certains Protozoaires du groupe des Mastigophores. Il s'en trouve parmi eux qui, au lieu de vivre isolément, comme c'est généralement le cas chez les Monoplastides,

forment de toutes petites colonies, ou mieux de véritables familles. C'est le cas, par exemple, chez *Pandorina morum*. Chaque association comprend seize cellules, seize individus, logés dans un globe gélatineux et pourvus chacun de deux fouets vibratiles; ceux-ci font tournoyer la sphère et la déplacent. De prime abord, on serait tenté d'assimiler ces agglomérations microscopiques aux organismes pluricellulaires; mais elles en diffèrent encore profondément, non seulement par le nombre extrêmement restreint des cellules associées, mais encore et surtout par l'équivalence des individualités agglutinées entre elles. La division du travail n'a pas encore fait son œuvre; tous les membres de la famille exercent indifféremment tous les métiers; chacun se montre également apte à tous les ouvrages et peut ainsi se suffire à lui-même. Dans cette république minuscule règne l'égalité la plus absolue; personne ne s'inquiète de son voisin; il n'existe qu'un seul principe de gouvernement : « chacun pour soi ». C'est, on le voit, l'anarchie sociale sous son aspect le plus rudimentaire.

Ces colonies se multiplient de la manière suivante : Quand les seize cellules primitives sont arrivées à complet développement, chacune d'elles se divise en deux, puis en quatre, en huit, enfin, en seize cellules. Seize familles se forment ainsi aux dépens d'une seule. Puis elles se séparent, grandissent et bientôt se multiplient à leur tour. Ici la blastotomie se présente, non plus comme un artifice expérimental, mais comme un phénomène naturel. Lors donc que, chez les animaux supérieurs, où elle semble avoir disparu, on peut encore en provoquer la manifestation par une intervention opéra-

toire, c'est évidemment parce que celle-ci réveille une énergie latente existant en eux à l'état potentiel. En fait, la blastotomie nous apparaît comme un phénomène de dissociation, analogue à la résolution spontanée d'une colonie de *Pandorina;* même chez les Vertébrés, chaque blastomère conserve le pouvoir, au même titre que l'œuf originel, d'engendrer un animal entier. D'un œuf fécondé naîtront soit une individualité unique, soit plusieurs représentants de l'espèce, suivant que les blastomères resteront ou non réunis; c'est-à-dire que la nécessité de l'association n'a en réalité rien d'absolu : même chez les organismes les plus complexes, chaque cellule conserve encore, virtuellement du moins, la propriété, si répandue chez les Protozoaires, de se séparer après une bipartition.

La libération et la dissémination des produits sexuels, œufs et spermatozoïdes, me paraît être une manifestation de même ordre : là aussi certaines cellules qui, par leur groupement, constituaient un individu collectif, se séparent de lui, à un moment donné, pour acquérir une indépendance complète. Que l'on se figure un Poisson au moment du frai. L'ovaire renferme des milliers, voire même des millions d'œufs, au point que leur masse représente, en volume et en poids, une fraction importante du corps de l'animal. Or, chacun de ces œufs est une cellule, issue, comme toutes les autres, par voie de division, d'une cellule antérieure; il subsiste par lui-même au même titre que les cellules somatiques. Vienne la ponte, et cette multitude de germes va se répandre dans le fluide ambiant; ils n'en seront pas moins des parties vivantes du Poisson; après comme avant le frai, celui-ci n'est pas représenté seulement par son Soma; il vit dans les millions d'œufs disséminés autour de lui. Ces œufs ne

deviendront le point de départ d'autant d'individualités nouvelles qu'à partir du moment où, par l'imprégnation, ils auront acquis non une vie nouvelle, la vie ils la possèdent déjà, mais des qualités individuelles dues à la conjonction de deux unités organiques distinctes.

Entre cette résolution d'une partie du corps du Poisson en éléments séparés et la dispersion d'une colonie de Protozoaires ou la libération de deux Infusoires après une bipartition, on n'aperçoit en somme aucune différence essentielle. D'une part comme de l'autre, il s'agit d'un processus blastotomique.

Quand on opère, non plus sur les blastomères, mais à un stade plus avancé du développement, une cellule ne suffit plus pour produire un animal complet; il faut alors un fragment d'une certaine étendue, un groupe de cellules associées. Le phénomène prend alors le caractère d'une scissiparité, comparable à la division artificielle d'une Hydre.

On connaît depuis longtemps, chez les Trématodes endoparasites, des phénomènes de multiplication très compliqués. Ils ont été utilisés par Steenstrup pour l'édification de la théorie des alternances de générations. Après s'être débarrassée de sa robe ciliée, la larve sortie de l'œuf se transforme en une nourrice, à l'intérieur de laquelle se développent une série de larves de seconde génération appelées rédies. Par le même procédé, les rédies produisent à leur tour de nombreuses cercaires; et celles-ci, à la suite d'une métamorphose partielle et d'un enkystement préalable, passent enfin à l'état d'animaux sexués. Il me paraît probable que la formation des germes, par les nourrices et les rédies, n'est en définitive qu'une blastotomie retardée; pendant qu'une partie des

globes de segmentation se différencient pour produire la paroi du corps de la nourrice, les autres blastomères gardent leurs qualités originelles; une fois isolés les uns des autres, ils usent de la faculté d'évoluer directement en un nouvel animal.

Je rappelais, il y a un moment, en parlant de la blastotomie, la très intéressante expérience de Morgan, permettant d'obtenir une larve unique, chez un Oursin, en provoquant la soudure de deux œufs.

De très curieuses tentatives ont été faites, au cours de ces dernières années, en vue de réunir entre eux des complexes d'organes enlevés à des animaux différents, pour en faire des sortes d'individualités composites.

Joest a coupé en deux le corps d'un Ver de terre, puis juxtaposé les deux segments en position normale, qu'ensuite il a réunis par une suture. Il s'en est suivi une soudure complète, non seulement du tube musculo-cutané, mais aussi des organes internes, de l'intestin et de la chaîne nerveuse. Guéri de cette opération, l'animal a continué à manger et à digérer, comme si de rien n'était, et l'on a vu se rétablir en outre une coordination parfaite des mouvements entre les deux parties accolées. La même expérience, qui devient alors une véritable greffe, réussit également bien quand elle s'applique à deux sujets différents de la même espèce et même à des individus d'espèces différentes. Par là ont été édifiés des êtres disparates où, par exemple, la partie céphalique du corps, provenant d'un *Lumbricus rubellus*, avait gardé sa coloration rouge, tandis que la région de la queue, empruntée au *Lumbricus communis*, restait tout à fait incolore.

Il y a plus : deux têtes ont pu être greffées l'une sur l'autre. Mais il arriva ceci : le monstre dicéphale, mangeant par les deux bouts, succomba le sixième jour à une forme inédite de miséréré, la partie moyenne du corps étant distendue outre mesure par l'accumulation des aliments.

La jonction de deux portions caudales s'effectue plus aisément; et l'on échoue rarement aussi quand on greffe l'extrémité postérieure d'un sujet au flanc d'un exemplaire entier à l'aide d'une incision latérale. Ces dernières expériences donnent des monstres à trois branches, chez lesquels l'intestin se bifurque en un point de son trajet.

Crampton a opéré avec le même succès sur des nymphes de Lépidoptères (Saturnides). Ayant sectionné transversalement deux de ces Chrysalides, appartenant à la même espèce, il fixa l'extrémité antérieure de l'une au bout postérieur de l'autre, en maintenant la réunion par un anneau de paraffine fondue. Et non seulement ces produits composites ne moururent point, mais il fut possible d'en retirer des papillons vivants. Le cas s'est produit quatre fois sur soixante et une expériences. Il parvint, de même, à implanter l'une sur l'autre des moitiés d'animaux spécifiquement différents : entre autres la partie céphalique d'un *Cynthia* sur l'abdomen d'un *Promethea*. La seule anomalie que présenta le Lépidoptère, né de cette étrange combinaison, fut une coloration inhabituelle de l'abdomen du *Promethea;* il avait échangé sa coloration rouge contre la teinte chamois du *Cynthia*.

Des essais du même ordre ont été tentés sur des animaux Vertébrés. Born, l'éminent anatomiste de Breslau, dont la science déplore la perte prématurée, a construit de toutes pièces des grenouilles en opérant sur de jeunes

têtards. Deux larves sont sectionnées en travers dans la région viscérale du tronc; puis la moitié céphalique de l'une est soigneusement adaptée à l'extrémité caudale de l'autre. Les deux moitiés réunies vivent et croissent, tout d'abord, comme dans l'expérience de Vulpian, aux dépens de leurs réserves nutritives. Mais, après un temps très court, les deux moitiés contractent des adhérences intimes; les organes similaires se rejoignent; le névraxe et le tube digestif, voire même l'appareil urinaire de l'un, continuent ceux de l'autre. Quand arrive le moment où les dépôts alimentaires vont s'épuiser, l'abouchement des vaisseaux s'est depuis longtemps effectué entre les deux greffons et le cœur chasse le sang jusqu'aux extrémités de la partie postérieure. D'autre-part, ensuite du prompt rétablissement des connexions nerveuses, la tête commande à la queue, qui est cependant celle d'un autre individu, et les excitations parties de la surface de ce dernier sont transmises au cerveau. La restauration de l'animal est alors achevée; il nage, mange et digère comme un têtard intact. Il augmente rapidement en poids et en volume, de telle sorte que, au temps voulu, sa métamorphose s'accomplit. Il devient une grenouille semblable aux autres, hormis cette seule différence, que la taille dépassera quelque peu les limites ordinaires, si la portion caudale greffée l'emportait en longueur sur celle qu'elle est venue remplacer.

Il n'est pas indispensable, pour que se fasse la réunion, d'une substitution régulière des organes déplacés. On greffera, par exemple, sans trop de difficulté, la tête d'un animal sur le ventre d'un autre; ce qui, pour le dire en passant, permet de réaliser à volonté les monstruosités les plus extraordinaires. Car, pour se maintenir

en vie, il suffit que l'organe transplanté soit nourri. C'est en raison de la facilité avec laquelle se rétablissent les connexions vasculaires que ce genre d'expérience réussit presque à coup sûr. Réalisée chez les larves, cette condition fait à peu près entièrement défaut chez les Amphibiens adultes et plus encore chez les Mammifères et chez l'Homme. Aussi ne se hasarde-t-on guère à pratiquer sur eux des greffes de quelque étendue. C'est tout au plus si l'on peut transplanter de l'un à l'autre des organes peu volumineux; encore faut-il qu'ils appartiennent à des animaux en pleine croissance, telles les pattes et les queues de jeunes Rats que Paul Bert, il y a de cela longtemps déjà, boutura sur le dos et les flancs d'autres individus de même nom et de même âge.

En parlant de blastotomie, j'ai indiqué déjà comment les blastomères procèdent, par bipartitions successives, de l'œuf fécondé; mais ce mode de formation est-il constant? Toutes les cellules, en d'autres termes, naissent-elles de la même façon l'une de l'autre?

Dans les années qui suivirent la publication des mémorables recherches de Schwann, on a cru que les éléments anatomiques procèdent le plus souvent d'une formation libre; on les faisait apparaître dans un liquide organique, appelé cytoblastème, et ce milieu générateur, on le comparait aux eaux mères dans lesquelles s'édifient les cristaux. Les cellules passaient, en effet, pour des sortes de cristaux organiques résultant de la précipitation successive de plusieurs couches d'une substance plastique autour d'un centre punctiforme. Cette théorie s'identifiait, au fond, avec l'hypothèse de la génération spontanée : tout en admettant l'influence de la vie, elle affir-

mait qu'un être vivant peut naître de substances dépourvues d'organisation et de vie.

Avant même que Schwann, adoptant les idées de Schleiden, eût défendu cette doctrine, on avait déjà constaté que de nouvelles entités cellulaires peuvent se former aux dépens de cellules préexistantes : Schwann lui-même avait vu se produire sous ses yeux, chez le Champignon de la Levure, le phénomène du bourgeonnement. Des observations semblables à celles que H. von Mohl avait faites, en 1835, devinrent de plus en plus fréquentes ; la segmentation des œufs fut interprétée dans le sens d'une bipartition scissurale, et, dès 1855, Virchow put formuler son fameux aphorisme : *Omnis cellula e cellula*. Nous savons aujourd'hui que la loi de Virchow a une portée absolument générale, qu'elle ne souffre aucune exception ; nous savons, au surplus, qu'il n'existe qu'un seul mode de multiplication : la division ; qu'elle affecte la forme d'une division simple, d'un bourgeonnement, d'une sporulation ; qu'elle s'opère par voie directe ou indirecte, toujours le phénomène est le même dans son essence.

Voici un Infusoire se mouvant librement dans l'eau, au moyen des cils vibratiles qui le recouvrent en tout ou en partie. A la faveur d'une alimentation copieuse, il a atteint la taille maxima assignée à son espèce. A un moment donné, un étranglement circulaire apparaît vers le milieu de sa longueur ; la constriction s'accentue et progresse ; bientôt les deux portions ne sont plus reliées entre elles que par un pédicule grêle, qui finit lui-même par se rompre ; et l'on voit alors les deux moitiés, devenues étrangères l'une à l'autre, se mettre à nager chacune de son côté, au moyen des organes de locomotion qu'elles

tiennent de leur parent. Incontestablement deux Infusoires se sont formés aux dépens d'un seul; mais les descendants ne sont que l'ascendant continué et subdivisé; leur substance, leur organisation et leur vie sont la substance, l'organisation et la vie de leur progéniteur.

Il en va absolument de même chez les Animaux et les Plantes supérieurs. Que les cellules divisionnaires de l'œuf fécondé restent groupées, au lieu de tomber en déhiscence; que, primitivement intersemblables, elles se diversifient par la suite, tout cela importe peu; elles n'en représentent pas moins, comme dans le cas de l'Infusoire, la cellule initiale fractionnée. Ce qui est vrai de l'ensemble des éléments anatomiques du Soma, l'est tout autant des cellules spécialement affectées à la reproduction. Elles aussi doivent le jour à un processus simplement scissipare, et c'est dans cette division, non dans la conjonction des germes, que réside la reproduction; disons-le tout de suite, la fécondation, pas plus que la bipartition, ne procrée, à proprement parler, rien de nouveau.

Nos connaissances relatives à la fécondation se sont singulièrement étendues au cours de ces vingt-cinq dernières années. Il n'entre pas dans mon intention d'en analyser les progrès, moins encore de faire l'historique des découvertes ressortissant à ce phénomène mystérieux; je compte limiter l'exposé qui va suivre à des indications sommaires, celles qui nous aideront à comprendre de quelle façon le processus sexuel intervient pour assurer la perpétuation de la vie.

L'acte fécondateur consiste essentiellement dans l'unification de deux cellules incomplètes, appelées gonotides.

Préalablement à la fécondation, lesdites cellules, et en partie même leurs ascendants immédiats, subissent une préparation *sui generis*, qui se traduit par une « réduction caryogamique », autrement dit par la perte, par chacune des gonotides, de la moitié du noyau de leurs cellules initiales; de telle sorte que les œufs mûrs et les spermies ne renferment plus qu'un noyau réduit de moitié, c'est-à-dire un demi-noyau.

Au moment précis de la fécondation, le spermatozoïde fait apport à l'œuf de ce qui lui manque pour être une cellule complète, à savoir un demi-noyau d'origine paternelle, et probablement aussi un élément formé, siégeant à côté du noyau, un cytocentre.

Cette conjonction s'effectue d'ailleurs de manière différente, suivant qu'elle a lieu chez des monocellulaires, ou chez les animaux et les plantes proprement dits. Chez beaucoup de Protozoaires et de Protophytes, les cellules représentatives de l'un et l'autre sexe sont tout à fait semblables entre elles, au moins en apparence : mêmes dimensions, même forme, mêmes particularités de structure; on les appelle des gamètes, et leur conjonction prend le nom de conjugaison.

On réserve, au contraire, le nom de fécondation pour le cas, ordinaire chez les Métazoaires et les Métaphytes, où les éléments sexuels offrent des différences morphologiques considérables : l'un, sphérique et volumineux, incapable de locomotion, joue un rôle purement passif; l'autre, très petit, mobile, va à la rencontre de l'œuf pour en arriver à s'incorporer à lui. L'existence de nombreuses formes de transition entre les deux modalités de l'acte sexuel démontre bien d'ailleurs son unité fondamentale : dans la conjugaison, comme dans la fécon-

dation, s'opère en fait une unification, une syncytose, si je puis m'exprimer ainsi.

Qu'on ne croie pas, cependant, que les cellules sexuelles disparaissent dans le produit de leur union. Celle-ci n'apparaît pas comme un simple phénomène physique, telle la fusion de deux gouttelettes de mercure amenées au contact l'une de l'autre. De même que tous les autres éléments anatomiques, l'œuf et la spermie sont des organismes structurés, des mécanismes formés de rouages multiples, et leur combinaison n'est autre chose qu'un événement morphologique : les parties intégrantes des éléments sexuels se retrouvent non pas confondues, mais juxtaposées dans le syncyte; le demi-noyau paternel et le demi-noyau maternel restent indépendants; aussi peut-on les voir, dès que le syncyte va se diviser, entrer en évolution chacun de son côté et contribuer tous deux, pour une moitié, à l'édification des noyaux des deux premiers blastomères.

On a de sérieuses raisons de penser que cette indépendance persiste dans les générations cellulaires ultérieures, en sorte que, dans chacune de nos unités anatomiques, se retrouvent côte à côte des éléments importés par la mère et des parties émanées de l'organisme paternel. Il en est notamment ainsi du noyau inclus dans le corps cellulaire : tandis que le progéniteur mâle fournit une de ses moitiés, l'autre est un héritage de la mère. Du moment où il est établi que nos deux ascendants se continuent ainsi dans chacun de nos éléments anatomiques, l'influence des parents sur les caractères de leur progéniture perd son caractère énigmatique; et l'on s'explique rationnellement l'hérédité, dans la mesure où l'on comprend que deux Infusoires, issus par division

d'un même animalcule, ressemblent à ce dernier et manifestent leur vitalité de la même manière que lui.

Nous savons donc, jusqu'à un certain point, ce qui se passe dans l'acte sexuel; mais la nature de la fécondation, le pourquoi du phénomène restent encore profondément obscurs. Ce n'est pas que de nombreuses hypothèses n'aient été émises en vue d'y apporter la lumière; on a fait valoir les avantages éventuels de la syncytose; mais c'est là invoquer l'empire des causes finales. Se fondant sur l'identité apparente des gamètes, certains auteurs en sont arrivés à affirmer qu'il n'existe, en réalité, aucune différence entre les produits sexuels mâle et femelle. S'il en était ainsi, pourquoi la fécondation s'accomplirait-elle? De quelle nécessité serait alors cette longue évolution, comportant toute une série de transformations extraordinairement compliquées, pour aboutir en fin de compte à la réduction caryogamique? Dans quel but ces longs détours pour revenir au point de départ? L'existence même de la syncytose commande cette conclusion, que les produits sexuels possèdent certaines propriétés différentielles; mais nous en sommes encore à ignorer ce que sont ces différences : les mots mâle et femelle n'ont, il faut bien le dire, qu'un sens conventionnel; nous n'en connaissons pas la valeur réelle, pas plus que nous ne savons le pourquoi de la conjugaison des gamètes. Et, sans doute, cette incertitude perdurera aussi longtemps que le problème même de la vie ne sera point résolu.

Toujours est-il, et de cela nous n'avons plus à douter, que la conjugaison, pas plus d'ailleurs que la fécondation, ne constitue un mode de multiplication. Toute reproduction implique nécessairement une augmentation

du nombre des unités vitales; or, la syncytose, tout au contraire, a pour conséquence immédiate une réduction de ce nombre; elle est, par le fait, tout l'opposé d'un acte reproducteur; elle constitue l'antithèse même de la division. Aussi n'ai-je pas vu sans quelque surprise M. Delage, le distingué professeur de la Sorbonne, exprimer, devant le dernier Congrès international de Zoologie, tenu à Berlin, cette idée « qu'on a découvert, entre la fécondation et la reproduction agame, une série très complète d'intermédiaires ». Il en cite les principaux termes, en commençant par l'agamisme, pour terminer par la différenciation des gamètes en œufs et spermies. D'après lui, les quatre stades bien nets de l'évolution progressive du phénomène seraient : 1° la reproduction agame; 2° la conjugaison isogame; 3° la conjugaison anisogame; 4° la fécondation. J'ai peine à comprendre, je l'avoue, comment une division pourrait être le terme initial d'une série de faits, dont les autres, sans en excepter l'isogamie, sont l'inverse d'une multiplication.

On a soulevé tout dernièrement la question de savoir si la fécondation, généralement considérée aujourd'hui comme un procès d'ordre morphologique, ne ressortirait pas plutôt au domaine de la chimie.

De très ingénieuses expériences, réalisées par un éminent naturaliste américain, J. Lœb, ont excité récemment, dans le monde des biologistes, un vif émoi; et cela se comprend : car elles ne tendent à rien moins qu'à la négation du dogme qui fait de l'intervention du spermatozoïde une condition *sine qua non* de la fécondation.

On sait en quoi consiste la parthénogenèse. Certains

œufs d'Insectes, de Crustacés, de Vers, possèdent la singulière prérogative de s'embryoniser, en l'absence de toute imprégnation préalable. Il est également acquis que, chez certaines espèces, les produits du développement sont mâles ou femelles, suivant qu'ils procèdent d'œufs vierges ou d'œufs fécondés. C'est ainsi que, chez les Abeilles, la fécondation détermine le sexe féminin, tandis que les mâles proviennent d'œufs parthénogénésiques.

J. Lœb est parvenu à produire la parthénogenèse chez des animaux chez lesquels elle ne s'observe pas dans les considérations naturelles : des œufs vierges d'Oursins acquièrent le pouvoir de produire des larves normales, des *Pluteus*, quand, après avoir été plongés pendant deux heures dans l'eau de mer additionnée de chlorure de magnésium, on les replace dans de l'eau de mer naturelle. Cette découverte n'a pas été faite accidentellement. Des études physico-chimiques avaient mis en lumière l'influence qu'exerce le changement des ions métalliques des muscles sur le rythme de leurs contractions. Partant de cette donnée, Lœb s'est demandé si, à l'aide du même moyen, on ne parviendrait pas à provoquer, dans des œufs vierges, l'apparition de propriétés nouvelles, et l'expérience a répondu affirmativement à cette question. Après de nombreux essais, l'auteur réussit à fixer la dose exacte de chlorure de magnésium qu'il convient d'ajouter à l'eau de mer pour obtenir, avec les œufs d'*Arbacia*, un maximum de larves normales : le mélange doit se faire dans la proportion de une partie d'eau de mer naturelle avec une partie de la solution magnésienne à $^{20}/_{8}$ n. Cl_2Mg.

Il faut dire ici que, dans ces recherches, Lœb avait été

précédé par quelques observateurs ; déjà les frères Hertwig avaient affirmé que des œufs d'Arthropodes, d'Échinodermes et d'Annélides montrent un commencement de segmentation, après une vingtaine d'heures de séjour dans l'eau de mer; d'autre part, Tichomirof avait amené artificiellement un commencement d'évolution chez des Bombyx, en plongeant les œufs pendant quelques instants dans l'acide sulfurique concentré, ou plus simplement en brossant leur coque. Kulagin a vu des œufs de Poissons et d'Amphibiens se segmenter au contact de l'antitoxine diphtéritique. On savait enfin, par les expériences de Morgan, que le traitement d'œufs vierges d'Échinides par une solution de sels de strychnine en détermine le fractionnement. Mais ces recherches n'ont pas été poussées plus loin, et tout ce que l'on put obtenir ne fut qu'une ébauche de développement, voire même une simple segmentation mort-née. Lœb, au contraire, a vu se former des larves mobiles, pourvues d'un tube intestinal complet, d'organes squelettiques et d'un appareil locomoteur, de tout point identiques aux organes des Pluteus normaux, c'est-à-dire qu'ici le développement a été aussi parfait que si l'on avait eu affaire à des œufs régulièrement fécondés.

Ces premières données de Lœb ont été étendues et complétées par lui-même et par d'autres. L'œuf d'*Arbacia* n'est pas le seul chez lequel l'expérimentation a donné le résultat que je viens de rappeler : les œufs vierges d'autres Échinodermes, notamment du *Strongylocentrotus*, de l'*Asterias glacialis*, et même de certains Vers Chætopodes, le *Chætopterus*, se sont prêtés, tout aussi bien que ceux d'*Arbacia*, à un développement parthénogénésique.

Ajoutons que d'autres substances chimiques possèdent la même vertu que le chlorure de magnésium, et il en est de même de certains agents physiques, tels que la chaleur. L'acide carbonique serait, si l'on s'en rapporte aux récentes communications de Delage, le plus efficace de tous. Avant qu'on y ait eu recours, la proportion des réussites était, en somme, assez faible. Le chiffre des succès enregistrés par Lœb et Neilson ne dépassait pas 20 %. Delage lui-même, opérant sur des œufs d'*Asterias*, comptait au plus, sur cent cas, une trentaine de résultats favorables. Encore ne s'agissait-il souvent que de produits imparfaits. L'acide carbonique paraît réunir, au contraire, toutes les qualités que l'on peut demander à un agent parfait. Plongés pendant une heure dans de l'eau de mer chargée de ce gaz, transportés ensuite dans de l'eau de mer naturelle, les œufs vierges d'*Asterias glacialis* accomplissent jusqu'au bout leur segmentation : tous éclosent en des larves ciliées (blastula). Delage va jusqu'à prétendre que l'acide carbonique égale en puissance fécondatrice le spermatozoïde lui-même. Et ce n'est pas seulement par le nombre des produits, mais aussi par leur qualité que se marque la supériorité de ce moyen ; car les larves ainsi engendrées ne se distinguent en rien des individus normaux. Au moment de quitter Roscoff, où il avait entrepris ses expériences, Delage se trouvait en possession d'*Auricularia* typiques âgées de 32 jours, absolument pareilles à celles que fournit la fécondation.

Lœb a cherché l'explication de ce curieux phénomène, soit dans l'influence stimulante de certains ions métalliques, soit dans une action catalytique accélératrice, soit dans un changement apporté à la pression osmotique intraovulaire. Après avoir éliminé la possibilité d'une

sorte d'anesthésie et aussi une asphyxie causées par le gaz carbonique, Delage s'est arrêté à l'idée d'une influence inhibitrice, stupéfiante, qui s'exercerait sur l'effort caryocinétique. Replacé dans l'eau de mer, l'œuf d'*Asterias glacialis*, arrêté momentanément dans l'opération qui eût abouti à la formation des globules polaires, éliminerait son acide carbonique et reprendrait le cours de ses divisions.

Sans vouloir discuter ici la valeur de ces hypothèses, je me permettrai une seule observation.

Dans son travail d'avril 1900, Lœb a consacré tout un chapitre à l'examen des inductions que, d'après lui, comporteraient les faits, en ce qui concerne la théorie de la fécondation. A l'en croire, il ne resterait d'autre alternative que de transférer cette dernière du domaine morphologique dans celui de la physico-chimie. Il ne conteste pas que le spermatozoïde, en apportant à l'œuf un noyau d'origine paternelle, ne lui transmette, par voie morphologique, les propriétés héréditaires du père; mais, adoptant à cet égard les idées de Boveri, il veut établir une distinction entre l'influence héréditaire et la faculté de développement. Celle-ci, mais non celle-là, serait la conséquence de l'acte physico-chimique. En conformité de ces idées, plusieurs auteurs, en rendant compte des recherches de Lœb, se sont servis du terme « fécondation chimique ».

Il me paraît que c'est là détourner complètement le mot fécondation de son sens physiologique; ce qui le prouve, c'est que l'on a précisément inventé la dénomination de parthénogenèse pour désigner un développement sans spermatozoïde. S'il fallait accepter l'opinion

proposée par Lœb, fécondation et parthénogenèse seraient une seule et même chose; aussi Lœb lui-même renonce-t-il, dans ses dernières publications, à l'idée d'une fécondation chimique et emploie-t-il l'expression de parthénogenèse artificielle, Delage celle de parthénogenèse expérimentale.

Peut-on réellement conclure, du fait d'ailleurs si suggestif de la parthénogenèse expérimentale, au pur chimisme de la fécondation? Je veux bien que l'introduction dans l'œuf d'un pronucleus mâle et d'un spermocentre provoque en lui des réactions chimiques qui feraient défaut sans cela; mais elles n'en sont pas moins la conséquence de la présence, dans le corps ovulaire, de deux éléments morphologiques qui viennent compléter son organisation. Suivant toute vraisemblance, il en est de la fécondation comme de tous les actes vitaux : si toute activité a sa source dans des actions physico-chimiques, le phénomène vital n'en présuppose pas moins l'organisation.

Quelles sont, au surplus, les conséquences régulières de la fécondation? Elle détermine la formation d'une individualité nouvelle qui, après une série plus ou moins compliquée de stades embryonnaires ou larvaires, passe graduellement à l'état adulte, participe aux qualités de ses deux ascendants et produit à son tour des individus indéfiniment féconds. Aussi longtemps que l'on n'aura pas vu des *Pluteus* et des *Auricularia* parthénogénésiques devenir des Oursins et des Étoiles de mer sexués, on ne sera pas justifié à identifier sans réserve la parthénogenèse artificielle à la parthénogenèse vraie. A supposer même que ces larves puissent se développer en animaux parfaits, donneront-elles naissance à des pro-

duits indéfiniment féconds? Il est permis d'en douter; dans la parthénogenèse naturelle, en effet, la reproduction sexuelle n'est pas entièrement supprimée : elle n'est que suspendue; après une succession de femelles parthénogénésiques, des mâles réapparaissent et la fécondation intervient encore pour assurer la pérennité de la vie.

Il est un autre phénomène embryogénique, d'acquisition récente, duquel on a voulu déduire une interprétation nouvelle de la syncytose. Je veux parler de la mérogonie, ainsi dénommée par Delage, mais dont la première notion remonte aux expériences célèbres des frères Hertwig, datant de 1887.

En secouant dans un tube à réaction des œufs d'Oursins additionnés d'une certaine quantité d'eau de mer, ils avaient vu ces œufs se morceler en fragments inégaux, qui, abandonnés à eux-mêmes, ne tardent pas à prendre une forme plus ou moins régulièrement sphérique. Or, dans chaque œuf normal d'Oursin se trouve, après la ponte, un noyau réduit appelé pronucleus maternel. Celui-ci résiste à l'agitation du liquide; et comme ses dimensions sont notablement inférieures à celles du corps ovulaire, il arrive nécessairement que, dans la masse flottante de ces grumeaux, le nombre des fragments nucléés reste notablement inférieur à celui des sphérules sans noyau. Qu'alors on mette en présence de ces dernières des spermatozoïdes vivants, et l'on verra ceux-ci pénétrer dans les globes fragmentaires, qu'ils soient ou non pourvus d'un pronucleus, tout comme s'ils étaient des œufs entiers. Lors même qu'il s'agit d'un simple sphérule anucléé, le spermatozoïde y évolue, suivant son mode normal, en un pronucleus mâle et un

spermocentre, et, qui plus est, il provoque une véritable segmentation. Boveri, qui plus tard renouvela ces expériences, non seulement en a confirmé les résultats, mais a pu constater en outre qu'ensuite de cette conjonction se développaient des larves semblables, aux dimensions près, à des larves normales.

Perfectionnant la méthode, Delage a sectionné les œufs sur porte-objet, les a cultivés dans une goutte d'eau et a pu, de cette façon, suivre de plus près les phases successives du développement. Après s'être assuré, comme l'avait fait Boveri, de l'absence d'un pronucleus maternel dans tel ou tel fragment déterminé, il a vu des sphérules exclusivement cytoplasmiques livrer accès à un spermatozoïde, puis se segmenter et se développer en une larve. Selon qu'elles proviennent d'un demi-œuf, d'un tiers ou d'un quart d'œuf, les larves sont appelées hémigoniques, tritogoniques, tétragoniques, etc. Il a suffi de la trente-sixième partie d'un œuf pour obtenir une larve. Au cas donc où il serait possible de partager un œuf en trente-six portions égales, on pourrait en obtenir trente-six larves mérogoniques. De toutes ces larves, une seule aurait des noyaux mixtes; chez les trente-cinq autres, les éléments nucléaires reconnaîtraient une origine exclusivement paternelle.

Les œufs de plusieurs animaux, un Mollusque, le Dentale, et un Annélide Chætopode, *Lanice conchylega*, se sont prêtés d'ailleurs, aussi bien que ceux des Oursins, à la pratique de la mérogonie.

S'en référant aux observations qui précèdent, Delage s'est cru autorisé à déclarer que l'essence de la fécondation ne réside pas dans l'unification de deux cellules réduites, quoique nucléées l'une et l'autre, mais bien

dans la conjonction d'un spermatozoïde avec une certaine quantité de protoplasme ovulaire. Il va même plus loin : pour lui, le pronucleus maternel n'est pas seulement inutile, mais nuisible !

Cette conception rappelle, à certains égards, une opinion formulée en 1891-1892 par Boveri. Pour cet auteur, l'introduction dans le cytoplasme ovulaire d'un nouveau cytocentre serait le fait essentiel de la fécondation.

Ainsi que Giard l'a fait remarquer avec infiniment de raison, les faits ne justifient nullement les conclusions que l'on en tire. Identifier les termes mérogonie et fécondation mérogonique, comme le fait Delage, c'est changer complètement le sens que l'on attribue au mot fécondation : autant que nous sachions, il ne se produit pas de mérogonie dans la nature ; tandis que la fécondation s'observe chez les animaux comme chez les plantes.

Les expériences de mérogonie prouvent que, par l'introduction d'un pronucleus mâle et d'un spermocentre, dans un fragment anucléé de cytoplasme ovulaire, on peut amener une sorte de segmentation ; que les cellules qui résultent de cette pseudo-segmentation se groupent entre elles à peu près comme des blastomères normaux ; que la succession des états par lesquels passent ces produits tératologiques sont, jusqu'à un certain point, comparables aux stades d'un développement normal. Pour arriver au même résultat, il n'est besoin, comme nous l'enseigne Boveri, que d'introduire un spermocentre dans un ovule pourvu d'un pronucleus femelle. Mais de pareils produits sont-ils réellement viables? Les observations de Lœb nous autorisent à en douter. Elles établissent, en effet, une corrélation entre les dimensions du fragment d'une part et la longévité de l'autre : le développement

s'arrête d'autant plus tôt que les parcelles ovulaires sont plus petites ; il suffit d'un cinquantième d'œuf pour obtenir une morula ; mais il est nécessaire que le fragment ne soit pas inférieur à un huitième du volume de l'œuf pour la formation d'un Pluteus ; n'est-il pas rationnel de conclure qu'il faut un œuf entier pour produire un Oursin complet?

Lors même que l'on réussirait à élever ces Pluteus minuscules et à en faire des Oursins, il faudrait encore établir, avant de pouvoir assimiler la mérogonie à la fécondation, que ces organismes sont capables, comme des Oursins normaux, d'assurer la perpétuation de leur espèce ; il serait indispensable de prouver, enfin, que le protoplasme ovulaire suffit pour la transmission des propriétés héréditaires maternelles, et que, à cet effet, le pronucleus maternel est, sinon nuisible, tout au moins inutile.

Qu'il me soit permis, avant d'abandonner ce sujet, de signaler deux mémoires qui comptent parmi les plus belles productions scientifiques de notre époque : ceux où Maupas a consigné les résultats de ses brillantes et laborieuses recherches sur la multiplication et la conjugaison des Infusoires ciliés.

Antérieurement à ces publications, en 1882, Weismann, l'éminent professeur de l'Université de Fribourg, avait soutenu, après Ehrenberg, cette théorie, à première vue paradoxale, que les Infusoires, les Rhizopodes et, en général, tous les Monoplastides échappent à la règle qui fait de la mort l'aboutissement inéluctable de la vie. Étant donné que les Protozoaires, et les Infusoires en particulier, se multiplient exclusivement en se divisant, et

admettant d'ailleurs que ces bipartitions peuvent se poursuivre à perpétuité, Weismann a cru pouvoir affirmer l'immortalité potentielle des Monoplastides.

Cette audacieuse conception ne manqua pas, comme il fallait s'y attendre, de susciter d'ardentes controverses auxquelles l'expérience seule pouvait mettre fin. Pour trancher la question, il n'existait guère qu'un moyen : instituer des cultures méthodiques et rechercher si, en fait, les Infusoires sont vraiment capables de se multiplier, pendant un temps indéfini, sans qu'on voie se manifester en eux des signes de dégénérescence ni de sénilité. Ces longues et difficiles recherches, Maupas n'a pas craint de les entreprendre, et nous ne pouvons qu'admirer la persévérance avec laquelle il les a poursuivies pendant des années sur une vingtaine d'espèces différentes.

La conclusion qui se dégage de ces magnifiques recherches, c'est que la vie présente, chez les Infusoires, comme chez les Animaux et les Plantes, un caractère nettement *cyclique*. Je m'explique. Chez les organismes supérieurs, nous voyons chaque nouvel individu prendre son point de départ dans un œuf fécondé. De cette unique cellule dérivent ensuite, par des divisions successives, les myriades de cellules dont le groupement systématique constitue ce que nous nommons un nouvel individu; celui-ci, après un temps plus ou moins long, et indépendamment de toute cause accidentelle susceptible d'occasionner la mort, tend lui-même à disparaître.

La vieillesse succède à l'âge mûr, comme l'âge mûr à l'adolescence; l'organisme s'use et s'épuise, et tous ceux de ses éléments constitutifs qui n'ont pas été fécondés rentrent tôt ou tard dans le néant. Seules les cellules

employées à cette dernière fonction échappent à la mort pour devenir l'origine d'un nouveau cycle. L'existence individuelle se déroule ainsi entre deux termes extrêmes : une fécondation initiale et une fécondation finale.

Cette alternance périodique, Maupas nous la montre tout aussi constante parmi les Infusoires que chez les Métazoaires et les Métaphytes; voici comment il a procédé pour en faire la démonstration.

On sait qu'un Infusoire issu de conjugaison se multiplie dichotomiquement une ou plusieurs fois en vingt-quatre heures. Après avoir fait choix d'un exemplaire et l'avoir isolé, Maupas note d'abord le nombre de générations qui se succèdent pendant ce temps; disons, par exemple, que d'un seul *Stylonichia* il naît huit rejetons par jour, ce qui correspond à trois générations. Un individu de la troisième génération est alors isolé et l'on compte le nombre des générations apparues après un nouveau délai de vingt-quatre heures. A supposer qu'il ait encore été produit huit individus, l'observateur se trouvera donc, après quarante-huit heures, en présence d'Infusoires appartenant à la sixième génération. Les notations se poursuivant ainsi de jour en jour, de semaine en semaine, de mois en mois, jusqu'à l'extinction complète des cultures, on peut déterminer le nombre total des générations qui se sont succédé depuis l'isolement d'un ex-conjugué, point de départ de l'expérience. Pour la plupart des espèces, l'épuisement ne survient qu'après plusieurs centaines de générations.

Les premiers Infusoires, ceux qui succèdent tout d'abord à l'ex-conjugué, ne montrent aucune tendance, aucune aptitude à la conjugaison; ils représentent la

période de jeunesse du cycle; à ce temps d'accalmie sexuelle succède une période eugamique, pendant laquelle s'éveille, de la façon la plus évidente, l'appétit sexuel; puis arrive celle de l'insénescence, caractérisée par une réduction progressive de la taille, par diverses altérations morphologiques et par une infécondité croissante, qui, finalement, aboutit à la mort des derniers survivants. Ceux-là seuls qui entrent en conjugaison pendant la période eugamique échappent à la dégénérescence et deviennent l'origine d'un nouveau cycle. La conjugaison tient donc lieu de fécondation; grâce à elle, les Infusoires peuvent échapper à la destruction et les cycles évoluent entre une conjugaison initiale et une conjugaison finale.

Tout récemment, un auteur américain, Calkins, a repris, en les modifiant, les expériences de Maupas : il en a tiré des conclusions différentes en ce qui concerne le caractère cyclique de l'évolution des Infusoires et le rôle de la conjugaison. De même que Lœb a pu, par des moyens artificiels, favoriser l'évolution d'œufs non fécondés, de même Calkins a prouvé qu'il suffit de modifier les conditions d'alimentation des Infusoires (*Paramœcium caudatum*) pour déterminer ce qu'il appelle un rajeunissement artificiel. Quand s'annonce le déclin physiologique, il suffit de fournir aux Paramécies une autre nourriture pour leur rendre une énergie nouvelle. Calkins a pu, de cette manière, faire traverser à ses Infusoires jusqu'à cinq périodes de dépression (so-called degeneration) et rajeunir ainsi, par voie parthénogénésique, le cycle évolutif. D'où il infère que les phénomènes de sénescence décrits par Maupas s'écartent de la normalité; ils ne seraient autre chose que des accidents en quelque sorte pathologiques,

résultant des conditions défectueuses des milieux de culture.

Il est parfaitement possible que les cycles évolutifs puissent se prolonger au delà des limites que leur a assignées Maupas; mais je ne vois pas en quoi les recherches de Calkins prouvent que les Infusoires se reproduiraient sans conjugaisons *ad vitam aeternam*. L'une de ses cultures s'est éteinte à la 570e génération; l'autre n'était pas épuisée à la 665e, au moment où il a publié ses résultats. Mais qui nous dit que l'activité proliératrice se serait maintenue indéfiniment, en dehors de toute conjugaison? Ne savons-nous pas que, grâce aux progrès de l'Hygiène, la durée moyenne de la vie de l'Homme va toujours croissant; que, grâce à des soins assidus, on arrive à prolonger l'existence d'un vieillard; serait-il légitime d'en induire que nous triompherons un jour de la sénilité et de la mort? Il y a quelques années, Brown-Sequard avait attribué, non sans quelque raison, aux sécrétions internes de certains organes, des effets analogues à ceux qu'amène, chez le *Paramœcium*, un simple changement de régime. Mais malgré toute la confiance qu'il ait pu avoir dans sa méthode, quelle que fût sa foi dans son efficacité, le célèbre physiologiste ne s'est jamais imaginé, soyez-en sûrs, avoir découvert le secret de l'immortalité.

En présence de l'observation constante nous autorisant à affirmer que, chez les Animaux comme chez les Plantes, la fécondation est, en fait, la condition *sine qua non* de la continuité de la vie; en présence aussi de l'identité essentielle de la conjugaison et de la fécondation, c'est à ceux qui proclament la survivance indéfinie des Proto-

zoaires qu'il incombe de mettre en évidence, par des preuves, le bien fondé de leur doctrine.

Messieurs, j'ai largement usé et abusé de votre bienveillante attention. Je ne puis terminer cependant sans résumer en quelques lignes les conclusions qui se dégagent de ce trop long exposé. Rien de ce qui vit ne prend naissance par génération spontanée; toute unité vitale procède d'une unité vitale antérieure; l'organisation et la vie ne commencent ni ne s'interrompent; leur durée est à la fois continue et indéfinie; elles sont continues en ce que le seul mode de reproduction des unités vivantes est la division; indéfinies, grâce à la syncytose. La doctrine de l'évolution est donc seule conforme aux principes des sciences positives; elle nous apparaît comme la conséquence nécessaire des lois de la propagation des êtres.

Et si nous cherchons maintenant à établir un lien entre toutes ces données et l'histoire de notre globe, nous verrons qu'à une certaine période de son évolution, la Terre n'était, la géologie nous l'enseigne, qu'une immense formation azoïque. La vie, telle que nous la connaissons aujourd'hui, ne pouvait y exister. Comment elle prit naissance, sous quel aspect elle se manifesta tout d'abord, nul ne pourrait le dire.

Cependant, tout ce que nous savons actuellement de la constitution des Monoplastides, de l'architecture si compliquée des unités anatomiques et de leur noyau en particulier, tout cela nous autorise à penser que la cellule n'est pas, comme on l'a cru naguère, un pur mélange de substances chimiques, mais bien un mécanisme supé-

rieurement organisé. Dès lors, il ne se conçoit pas que des cellules aient jamais pu se constituer d'emblée ; la cellule doit avoir son histoire comme le Règne animal et le Règne végétal. Nous n'ignorons pas, à vrai dire, l'existence de certains êtres dont la nature cellulaire est douteuse, les Schizomycètes. Mais, pour eux aussi, il est surabondamment démontré qu'ils ne naissent jamais spontanément. La complication de la structure cellulaire justifie l'hypothèse d'après laquelle il aurait existé jadis, aux temps lointains, des êtres beaucoup plus primitifs encore, d'où les cellules sont issues, soit par différenciation progressive, soit par de méthodiques associations. Qui sait si les microsomes protoplasmiques et nucléaires ne sont pas des organismes frustes, auxquels les cellules seraient ce que sont les Polyplastides aux Unicellulaires? Qui pourrait affirmer même qu'il n'existe pas encore, répandus de par le monde actuel, de ces produits quasi élémentaires? On est certain de l'existence d'êtres vivants si petits que nos procédés d'investigation ne parviennent pas à déceler leur présence, trop clairement révélée, cependant, par l'action nocive qu'ils exercent sur les animaux et sur l'homme. Si, au lieu de vivre en parasites, ces microbes invisibles ne se rencontraient qu'à l'état de liberté, nous n'aurions aucun moyen de nous convaincre de leur réalité. Et comme nos conclusions ne valent que pour les organismes cellulaires, les seuls dont nous ayons pu étudier la propagation et la genèse, rien n'autorise à prétendre que des êtres hypothétiques d'un ordre tout différent soient nécessairement soumis aux mêmes lois. Prise dans ce nouveau sens, la génération spontanée — pour ne

parler que d'elle — peut ne pas être un mythe; tant il est vrai qu'en dépit de ses incessants progrès, notre science se meut dans des limites étroites. Si loin que soit projetée sa lumière, celle-ci n'éclaire, comme les rayons d'un phare, qu'une des faces de l'objet : et telle image, resplendissante aujourd'hui, ne sera plus demain qu'une ombre insaisissable, une confuse et décevante vision.

—

De l'immunité; par J.-B.-V. Masius, membre de l'Académie.

MESSIEURS,

La médecine a passé par de grandes vicissitudes avant d'atteindre au degré d'exactitude et de vérité que l'on se plaît à lui reconnaître aujourd'hui; elle a accumulé successivement sur la conception même de la maladie, des théories, des hypothèses, des opinions individuelles souvent étranges et bizarres.

Toutes ces théories avaient de commun leur dogmatisme, leur unilatéralité et le peu d'importance qu'elles attribuaient à l'expérimentation. Elles furent vigoureusement battues en brèche vers le milieu du XIXe siècle par tous ceux qui, rêvant pour la médecine le nom de science, la firent résolument entrer dans la voie féconde où les sciences physiques avaient déjà fait de si glorieuses conquêtes.

L'observation clinique fut jugée impuissante à résoudre seule les questions complexes de la pathologie humaine.

On lui adjoignit l'expérimentation, le travail du laboratoire. Ainsi vivifiée par les méthodes rigoureuses des sciences physico-chimiques, la médecine entra à son tour dans la voie du progrès. Depuis lors, les découvertes ont été s'accumulant plus importantes les unes que les autres; les médecins devenus savants ne s'occupèrent plus de rechercher dans les diverses formes possibles d'une force vitale hypothétique, l'explication des maladies. On se paya moins de mots et l'on voulut connaître plus de choses. L'être malade fut analysé dans toutes ses manifestations vitales par les méthodes appliquées à l'être sain; la maladie fut provoquée chez l'animal, l'expérimentation chercha à déterminer, par l'analyse, l'importance des différents facteurs étiologiques. On délaissa l'ancienne entité morbide, *ens morbida*, pour ne plus voir dans l'être malade qu'un organisme vivant d'après des lois qui régissent l'état de santé, mais chez lequel des conditions nouvelles, perturbatrices, sont venues changer l'état d'équilibre préexistant. Parmi ces facteurs morbigènes, on fut lentement amené à attribuer aux organismes inférieurs une place aujourd'hui si considérable, qu'on a le droit de se demander avec Duclaux « s'il y a vraiment des maladies où ils n'interviennent pas ». Mais ce ne fut qu'au prix de luttes et de controverses interminables que l'importance du micro-organisme dans l'étiologie des maladies fut appréciée à sa juste valeur, et c'est un des plus curieux exemples qu'on puisse citer de l'extrême lenteur avec laquelle une idée neuve et juste se fait ordinairement jour. Ce n'est qu'à la fin du siècle dernier, après les études de Pasteur sur la fermentation, après qu'il eut établi, par des expériences décisives, que toute fermentation est spécifique et déterminée par une espèce

bien caractérisée de micro-organisme, ce ne fut qu'alors que l'influence des germes vivants dans les maladies trouva une base certaine qui lui manquait jusque-là.

Mais s'il est établi que les bactéries, ces êtres unicellulaires microscopiques et appartenant pour la plupart au règne végétal, en sont la cause initiale et efficiente, il n'est pas moins certain que la pénétration du microbe dans l'organisme est loin de suffire pour provoquer la maladie. Le processus infectieux n'est pas uniquement un acte de vie des microbes, c'est un conflit entre eux et les cellules de l'organisme; la présence du microbe ne peut être séparée de la réaction qu'il provoque de la part de nos organes, et c'est, en somme, de cette réaction que dépend le maintien de la santé ou le passage à l'état de maladie.

Il faut tenir compte dans cette lutte, non seulement des facteurs qui agissent directement sur les propriétés des germes pathogènes dont ils exaltent ou atténuent la virulence, mais d'autres aussi, tout aussi importants, qui influencent l'organisme atteint et qui augmentent ou diminuent sa réceptivité. Des espèces microbiennes d'une haute virulence peuvent laisser indemne l'économie dans laquelle elles pénètrent; pour la contagionner, elles doivent trouver un terrain favorable à leur accroissement, à leur multiplication. La propriété de l'organisme de résister à l'invasion des germes infectieux, d'être réfractaire à leur action pathogène, constitue l'immunité dont nous nous proposons de vous entretenir aujourd'hui.

La question de l'immunité, Messieurs, est à l'ordre du jour. Il n'en est pas de plus intéressante, il en est peu de plus complexes, elle est actuellement le but des travaux

de nombreux expérimentateurs. Dans la voie ouverte de façon si géniale par Pasteur et dans laquelle toute une pléiade de savants de tous les pays continuent son œuvre, des faits nouveaux surgissent encore chaque jour.

J'essaierai, dans les limites qui me sont permises, de vous en tracer les grandes lignes.

L'immunité peut être innée ou acquise, et elle peut se manifester non seulement contre les bactéries se caractérisant par leur tendance à la généralisation dans l'économie entière, mais aussi contre les microbes qui se cantonnent au point d'invasion et dont les produits solubles, véritables poisons élaborés par eux au foyer d'infection, sont charriés par les humeurs et engendrent les maladies les plus graves, souvent mortelles. Les bactéries, en effet, sont plus redoutables par les toxines qu'elles sécrètent que par leur puissance numérique.

L'immunité innée ou naturelle est très variable; il est prouvé que l'intervention de causes secondaires diverses, de conditions défavorables à la vitalité générale de l'individu, telles que le froid, l'insuffisance d'alimentation, le surmenage, suffit parfois pour affaiblir cette résistance au point de permettre l'éclosion d'une maladie infectieuse mortelle. Ainsi les oiseaux restent réfractaires à des quantités considérables de culture charbonneuse, mais si l'on abaisse de quelques degrés leur température, toujours voisine de 42°, par une immersion dans l'eau froide, ils périssent du charbon auquel ils résistaient à l'état normal. Si on les retire de l'eau et si on les réchauffe à l'apparition des premiers symptômes de la maladie, l'évolution en est enrayée. Des faits analogues sont observés sous l'influence de l'inanition. Un pigeon infecté prend le charbon et en meurt si on le prive de nourri-

ture. L'affection s'arrête et guérit si on lui restitue à temps une alimentation régulière. De même, le rat blanc, naturellement peu réceptif, succombe facilement au charbon lorsqu'on le surmène par le mouvement continu dans une cage tournante.

Les cas d'immunité naturelle relative ne sont pas davantage rares chez l'homme : on voit, en effet, fréquemment des personnes qui avaient été épargnées dans des épidémies de fièvre typhoïde, de scarlatine, de choléra, perdre, sous des influences physiques et psychiques déprimantes, leur résistance antérieure et être plus ou moins gravement contagionnées.

Il existe aussi une immunité naturelle contre les toxines microbiennes. Nous pouvons citer la poule, peu sensible au poison du tétanos, le rat, très réfractaire à la diphtérie et qui supporte une dose de toxine capable de tuer plusieurs lapins.

L'observation nous apprend, aussi bien sur le terrain de la clinique que sur celui de l'expérimentation, que les maladies infectieuses récidivent rarement après une première guérison. Ce n'est pas là une loi d'une portée absolument générale, mais on peut dire que c'est le cas habituel. L'organisme une fois sorti victorieux de la lutte contre le microbe, devient en quelque sorte impropre à une réinfection : il a acquis un état nouveau, qui ne s'atténue que lentement, peut perdurer pendant toute l'existence et se transmettre à la descendance — tout au moins à la première génération. C'est ce qu'on appelle l'immunité acquise naturelle, parce qu'elle est la conséquence, le reliquat d'un état pathologique. Elle peut succéder aussi bien à une maladie infectieuse légère et à marche abortive qu'à une maladie grave et à évolution

lente. Ce fait, souvent constaté dans les épidémies de variole, de scarlatine, de choléra ou de typhus, est d'une importance pratique très grande : il a conduit à chercher des moyens de procurer artificiellement l'immunité — c'est là l'immunité acquise artificielle.

Différents procédés particuliers que nous devons à la microbiologie sont employés pour rendre l'organisme réfractaire — momentanément au moins — aux bactéries et à leurs poisons. C'est ainsi que l'immunité peut être produite par la vaccination. Longtemps avant la vaccination jennerienne, l'homme s'immunisait contre une variole grave en pratiquant la variolisation à l'aide de la lymphe retirée d'une vésico-pustule de variole bénigne. Cette pratique était malheureusement suivie très fréquemment d'une variole confluente mortelle.

Elle a été le prélude naturel de la vaccination jennerienne, qui est en réalité une inoculation des germes de la variole humaine, atténués par leur passage à travers l'organisme de la race bovine.

Mais le principe scientifique sur lequel repose la vaccination est une conquête toute moderne, et une des plus grandes sans doute que la médecine ait faites au cours des derniers siècles : c'est l'atténuation des microbes par des méthodes variées et leur transformation en un être inoffensif.

Hans Buchner avait montré, en 1878 déjà, qu'il était possible d'atténuer la virulence du bacille charbonneux. En 1880, Pasteur fit voir qu'une culture de bacilles du choléra des poules, qui vieillit à l'air, perd ses propriétés pathogènes, et il montra que les animaux guéris d'une affection produite par des germes atténués ne pouvaient plus être infectés, quelle que fût la virulence des germes

employés : la légère maladie les avait rendus réfractaires, leur avait donné l'immunité.

Cette découverte a servi de base à la vaccination préventive et curative moderne. Par l'inoculation de doses croissantes d'un microbe pathogène ou d'une toxine, on peut, dans la grande majorité des cas, habituer l'organisme à des conditions d'existence toutes nouvelles, il finit par tolérer des quantités de microbes ou de poison dont une part minime eût amené la mort au début de l'expérience. Pendant toute la durée de la vaccination, c'est-à-dire de l'immunisation active de l'animal, l'organisme réagit, les mutations incessantes de la nutrition cellulaire se modifient suivant une direction nouvelle, et de cette modification résulte la formation de différentes substances spéciales, douées de propriétés préventives, neutralisantes ou curatives vis-à-vis des microbes et des toxines. Quels que soient le lieu et le mode de formation de ces substances, elles se retrouvent dans le sang et, après coagulation de celui-ci, dans le sérum que le caillot fibrineux laisse exsuder. Le sang ou le sérum d'un animal ainsi immunisé contre la fièvre typhoïde, la diphtérie, le tétanos, injecté en quantité déterminée à un autre sujet, est capable de rendre absolument inoffensive l'inoculation de germes virulents à une dose sûrement mortelle pour un animal témoin. C'est sur ces constatations que s'est édifié le traitement des maladies infectieuses par la sérothérapie.

Quelle est la conception que l'on doit se faire de l'immunité?

La théorie qui aujourd'hui devient prépondérante est la théorie cellulaire, brillamment défendue par Metchnikoff; pour lui et son école, la défense organique contre

les microbes et leurs poisons est exclusivement localisée dans l'appareil phagocytaire. Chez les animaux supérieurs et chez l'homme, le phagocytisme se concentre dans des cellules spéciales, chargées de dévorer les microbes : ce sont les phagocytes, globules blancs, surtout polynucléaires, circulant en abondance dans le sang, la lymphe, les exsudats. Lorsqu'il se produit une infection en un point quelconque de l'organisme d'un animal réfractaire ou peu réceptif, les bactéries exercent, probablement par une sécrétion chimique, une attraction particulière, une chimiotaxie positive sur les phagocytes. Ceux-ci accourent par diapédèse à travers la paroi vasculaire vers l'endroit menacé, enserrent les microbes dans une enceinte infranchissable, les englobent, les détruisent à l'aide de substances qui se trouvent normalement dans l'intérieur des phagocytes dont elles peuvent être extraites, mais n'existent pas dans le plasma du sang, fait bien constaté par M. Gengou. Elles ne se trouvent en dehors des phagocytes que lorsque ces cellules sont altérées, lors de la phagolyse, et communiquent alors au sérum et aux humeurs un pouvoir bactéricide que ne possède pas le plasma sanguin dans les conditions normales de vie des globules blancs. Ces substances bactéricides sont les cytases de Metchnikoff ou les alexines de Buchner. Elles sont peu stables, facilement détruites à une température de 56° ou 60°. On admet généralement que ces cytases ou alexines sont des enzymes protéolytiques, de véritables ferments digestifs qui exercent leur action en dissolvant les germes morbifiques.

Dans l'immunité naturelle, c'est à l'activité des phagocytes seuls que revient la défense de l'organisme contre les microbes et leurs produits.

Dans l'immunité acquise par vaccination, non seulement l'activité des phagocytes se trouve exaltée, mais il se produit, pendant l'immunisation, des substances préventives spécifiques qui viennent en aide aux leucocytes dans la défense de l'organisme. Ce sont les sensibilisatrices, les agglutinines et les antitoxines. Ces anticorps, ainsi qu'on les appelle également, sont sécrétés, d'après Metchnikoff, par les leucocytes et versés dans le sang en circulation.

Les sensibilisatrices, dont nous devons la connaissance aux recherches si remarquables de M. Bordet et de M. Gengou, ne sont par elles-mêmes nullement bactéricides; elles le deviennent seulement par leur union avec les alexines. Si les sérums des personnes et des animaux qui ont été atteints de choléra ou de typhus, par exemple, présentent des substances bactériolytiques d'une puissance considérable, c'est qu'ils contiennent, outre les alexines normales non spécifiques, des sensibilisatrices spécifiques dont le rôle consiste à rendre les microbes accessibles à l'action dissolvante des alexines ainsi qu'à renforcer leur action.

Dans le principe, on croyait que les bactériolysines, ces produits de l'union des alexines et des sensibilisatrices, n'étaient pas à même d'exercer leur action dissolvante en dehors de l'organisme animal. On sait aujourd'hui qu'il n'en est rien et qu'elle se manifeste tout aussi bien en dehors de l'organisme que dans l'organisme même, à la condition que le sérum immunisateur employé soit tout à fait frais. Les résultats négatifs obtenus s'expliquent par ce qu'on employait un immunsérum trop vieux, dont l'alexine, substance peu stable, avait perdu ses propriétés bactériolytiques; aussi, si l'on restituait à ce

sérum spécifique une alexine active par l'adjonction d'une petite quantité de sérum normal frais, l'immunsérum retrouvait ses propriétés bactéricides.

Mais les bactériolysines ne sont pas les seules substances spécifiques produites par l'immunisation contre les bactéries. On trouve, en outre, dans le sang, les agglutinines. En effet, le sérum sanguin de malades atteints ou convalescents de typhus ou de choléra, comme aussi celui d'animaux immunisés contre les bactéries de ces maladies, ajouté à des cultures de ces microbes, exercent sur eux une action agglutinante ; on voit ces microbes, auparavant isolés, mobiles dans le liquide de culture, se masser en petits îlots, perdre leur mobilité et former de petits flocons qui successivement s'étendent et gagnent le fond du vase, de sorte que le liquide, auparavant uniformément trouble, s'éclaircit peu à peu, pour devenir finalement clair et transparent. Les agglutinines sont parfois actives à des dilutions excessivement étendues, dans certains cas au $^1/_{5000}$.

L'agglutination des bactéries a été considérée quelque temps comme une condition préalable à leur dissolution par les lysines, mais des recherches nombreuses et récentes prouvent que les agglutinines ne se trouvent pas en rapport constant avec les bactériolysines. Fréquemment, dans le sang de sujets atteints du typhus, du choléra, comme dans celui des immunisés artificiellement, on ne trouve pas d'agglutinines, tandis que les substances bactériolytiques sont manifestement présentes, et inversement.

Les animaux fortement immunisés contre certaines toxines, telles que les toxines du tétanos et de la diphtérie, acquièrent un sang très riche en antitoxines, au point

que des quantités minimes de leur sérum sanguin sont capables de neutraliser des doses mortelles de toxines. Les deux substances, toxine et antitoxine, se combinent chimiquement pour former un produit inoffensif. La toxine n'est pas détruite dans cette combinaison, ainsi que le démontre l'observation faite avec le venin du serpent. En soumettant ce poison à une température de 68°, on n'exerce sur lui aucune action nocive, tandis que le sérum antivenimeux perd toute activité à cette même température. Aussi le mélange, qui était d'abord inoffensif, devient de nouveau toxique. La toxine n'était pas altérée, son action seulement était neutralisée par l'antitoxine.

Les antitoxines n'ont aucune influence sur les bactéries elles-mêmes, elles n'ont d'action que sur les poisons élaborés par les microbes.

Les faits et les observations qui précèdent sont le fruit de longues et patientes recherches de laboratoire; leur détail aura peut-être découragé l'attention de beaucoup d'entre vous. Leur valeur pratique si grande vous apparaîtra mieux sans doute, si je rappelle, en terminant, que ce sont bien elles qui ont mis aux mains des médecins ces armes si souvent victorieuses de la vaccination et de la sérothérapie.

Par l'emploi des vaccins, éviter la variole et ses épidémies, arrêter l'évolution de la rage et du charbon avant leurs ravages irréparables, est devenu d'une pratique banale dans tout le monde civilisé. Le sérum contre la diphtérie, d'un autre côté, d'une efficacité incontestable, remporte chaque jour de nouveaux succès présents à l'esprit de tous. Et si les mêmes moyens soit préventifs, soit curatifs, n'ont pas encore atteint, contre le choléra et la

peste, le typhus et la tuberculose, des résultats aussi affirmatifs, nous pouvons espérer, sans que cette confiance puisse être taxée d'optimisme exagéré, que l'avenir n'est peut-être pas loin où la microbiologie dotera l'humanité de nouveaux et aussi considérables bienfaits.

—

M. le Secrétaire perpétuel proclame de la manière suivante les résultats des concours et des élections :

PRIX DU GOUVERNEMENT.

Sur la proposition du jury de la quatrième période quinquennale (1897-1901) du Prix des sciences sociales, Sa Majesté, par Son arrêté du 13 novembre, a attribué ce prix à M. Ad. Prins, membre de l'Académie, pour l'ensemble de ses travaux juridiques et sociaux.

—

CONCOURS ANNUEL DE LA CLASSE (1902).

—

SCIENCES MATHÉMATIQUES ET PHYSIQUES.

DEUXIÈME QUESTION.

On demande des recherches nouvelles sur la viscosité des liquides.

Un mémoire portant la devise : *Nec aspera terrent*, a été soumis au jugement de l'Académie.

La seconde partie n'ayant été reçue qu'après le délai fixé pour la remise des manuscrits, la Classe s'est vue, à

regret, dans l'obligation d'appliquer à ce travail le règlement, qui exclut tout manuscrit incomplet.

La question sera remise au concours sur la proposition des commissaires-rapporteurs.

SIXIÈME QUESTION.

Faire l'histoire et la critique des expériences sur l'induction unipolaire de Weber, et élucider, au moyen de nouvelles expériences, les lois et l'interprétation de ce fait physique.

Un mémoire portant la devise : *To be or not to be, that is the question*, a été reçu en réponse à cette question.

La Classe, après avoir écouté l'avis de ses commissaires, a également décidé la remise de cette question à un concours ultérieur.

—

SCIENCES NATURELLES.

SEPTIÈME QUESTION.

On demande de nouvelles recherches sur la formation des substances albuminoïdes chez les végétaux.

Un mémoire portant la devise : *Solem quis dicere falsum auserit*, a été soumis au concours.

La Classe, adoptant les conclusions des rapports de ses trois commissaires, a décerné sa médaille d'or, d'une valeur de *mille francs*, aux auteurs de ce travail, MM. Émile Laurent, correspondant de la Classe, et Émile Marchal, tous deux professeurs à l'Institut agricole de l'Etat, à Gembloux.

—

ÉLECTIONS.

Ont été élus :

Dans la Section des sciences mathématiques et physiques :

CORRESPONDANT, Massau (Junius), professeur à l'Université de Gand.

ASSOCIÉS (Duhem, Pierre-M.-M.), correspondant de l'Institut de France, professeur à la Faculté des sciences de l'Université de Bordeaux, et Poincaré (Jules-Henri), membre de l'Institut de France, à Paris.

Dans la Section des sciences naturelles :

CORRESPONDANT, Lameere (Auguste), professeur à l'Université de Bruxelles.

ASSOCIÉS, Flemming (Walther), professeur à l'Université de Kiel, et Pflüger (E.), professeur à l'Université de Bonn.

OUVRAGES PRÉSENTÉS.

Beneden (*Éd. Van*) et *Bambeke* (*Charles Van*). Archives de biologie, tomes XVIII ; XIX, fascicules 1 et 2. 1901-1902.

Mansion (*P.*). Sur l'utilité d'une classe spéciale de sciences physiques et naturelles après la rhétorique. Discours prononcé au Congrès de l'enseignement moyen, le 15 septembre 1901 Tournai, 1901 ; extr. in-8° (12 p.).

— La réforme des programmes de l'enseignement moyen. Tournai, 1902; extr. in-8° (36 p.).

Van der Mensbrugghe (*G.*). Sur une triple alliance naturelle (2e partie). 1902; extr. in-8° (22 p.).

Lemaire (*Charles*). Première section de la carte au 1/50 000 de l'itinéraire de la Mission scientifique du Ka-Tanga. 27 feuilles in-plano.

Van den Broeck (*E.*). Nouvelles observations relatives au gisement des iguanodons de Bernissart. (Note sommaire en deux parties.) Suivies d'un extrait de compte rendu d'excursion dans les dépôts bernissartiens du Nord de la Haine, par J. Cornet. Bruxelles, 1902; extr. in-8° (20 p.).

— Les coupes du gisement de Bernissart. Caractères et dispositions sédimentaires de l'argile ossifère du cran aux iguanodons. Le Wealdien du Bas-Boulonnais et le Wealdien de Bernissart, etc. Bruxelles, 1902; extr. in-8° (35 p.).

Ertborn (*le baron Octave van*). Le Musée de Bruxelles et les iguanodons de Bernissart. Anvers, 1902; in-8° (7 p.).

Lameere (*Aug.*). Les fourmis du Sahara algérien. Bruxelles, 1902; extr. in-8° (23 p.).

— Edmond de Selys Longchamps. Bruxelles. 1902, extr. in-8° (32 p., portrait).

— Odonates d'Algérie recueillis en 1868. (Travail posthume d'Edm. de Selys Longchamps.) Bruxelles, 1902; extr. in-8° (15 p.).

— L'Okapi. Bruxelles, 1902; extr. in-8° (24 p.).

— L'origine des siphonophores. Discours. Bruxelles, 1902; extr. in-8° (18 p.).

Ministère de l'Agriculture. Rapports des Commissions médicales provinciales, 1901.

—

Allemagne et Autriche-Hongrie.

Brünn. *Naturforschender Verein*. Verhandlungen, XXXIX. Band. — Bericht der meteorologische Commission, 1901.

Breslau. *Schlesische Gesellschaft für vaterländische Cultur*. 79. Jahresbericht, 1901.

ERLANGEN. *Physikalisch-medicinische Societät.* Sitzungsbericht, 1901.

VIENNE. *Kaiserl. Universitäts Sternwarte.* Annalen, XVI. und XVII. Band.

— *K. k. Central-Anstalt für Meteorologie.* Jahrbücher, 1902. In-4°.

BUDAPEST. *K. ung. Reichsanstalt für Meteorologie und Erdmagnetismus.* Jahrbücher, Band XXIX-XXXI. — Bericht im Jahre 1901. — Die Methoden und Mitteln der Wolkenhöhenmessungen (Thege und Konkoly). — Register der Bibliothek.

—

COLONIES BRITANNIQUES.

POONA. *Maharaja Takhtasingji Observatory.* Report on the total solar eclipse of January 21-22, 1898 (K.-D. Naegamvala). Bombay, 1902; in-4°.

OTTAVA. *Department of Marine of fisheries.* Report for 1900. In-4°.

— *Royal Society of Canada.* Proceedings and Transactions, vol. VII, 1901.

SYDNEY. *Royal Society.* Journal and proceedings, vol. XXXV, 1901.

—

ITALIE.

Brioschi (*Francesco*). Opere matematiche, tomo II. Milan, 1902; in-4°.

GALILÉE. Le opere de Galileo Galilei, volume XI. Rome, 1901; in-4°.

VÉRONE. *Accademia d'agricoltura.* Atti e memorie, serie IV, vol. II, 1902.

PADOUE. *R. Accademia di scienze, lettere ed arti.* Atti e Memorie, 1896-1901.

—

PAYS DIVERS.

Hepitès (*Stephan-C.*). Astronomul Capitaneanu. Bucarest, 1902; in-12 (30 p.).

— Schita istorica a lucrarilor astronomice in Romania. Bucarest, 1902; in-8° (33 p.).

— O prima incercare asupra lucrarilor astronomice din Romania, pena la finele secolului al XIX-lea. Bucarest, 1902; extr. in-4° (159 p.).

ZURICH. *Sternwarte.* Publicationen, Band III, 1902. In-4°.

HELSINGFORS. *Societas pro fauna et Flora Fennica.* Meddelanden 25. Häflet. Acta, volumen XVI, XVIII och XIX.

COIRE. *Naturforschende Gesellschaft.* Jahresbericht, 45. Band, 1902.

—

L'Académie a reçu en outre, pendant l'année 1902, les Revues et les publications des sociétés suivantes :

Anvers. *Société de médecine.* — *Société médico-chirurgicale.* — *Société de pharmacie.*

Bruxelles. *Académie royale de médecine.* — *Annales de médecine vétérinaire.* — *Annales des travaux publics.* — *Association belge de photographie.* — *Association belge des chimistes.* — *Bulletin mensuel de la station géophysique d'Uccle.* — *Bulletin de statistique démographique et sanitaire.* — *Ciel et Terre.* — *Ministères des Affaires étrangères, de l'Agriculture, de l'Intérieur, du Travail.* — *Moniteur belge.* — *Moniteur industriel belge.* — *Observatoire royal.* — *Presse médicale belge.* — *Revue de l'Université.* — *Sociétés : d'agriculture, d'anthropologie, d'astronomie, royale de botanique, d'électriciens, entomologique, de géologie et d'hydrologie, royale malacologique, royale de médecine publique, de microscopie, royale de pharmacie, des sciences médicales et naturelles, scientifique.*

Charleroi. *Société paléontologique et archéologique.*

Gand. *Société de médecine.*

Gembloux. *Station agronomique.*

Huy. *Cercle des sciences et des beaux-arts. — Cercle des Naturalistes.*

Liége. *Écho vétérinaire. — Société géologique de Belgique. — Société médico-chirurgicale.*

Berlin. *Kön. Akademie der Wissenschaften. — Deutsche chemische Gesellschaft. — Geologische Gesellschaft. — Gesellschaft für Anthropologie, Ethnologie und Urgeschichte. — Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie. — Physikalische Gesellschaft. — Meteorologisches Institut.*

Bonn. *Naturhistorischer Verein der preussischen Rheinlande und Westphalens.*

Brême. *Naturwissenschaftlicher Verein.*

Budapest. *Institut royal de géologie. — Académie des sciences.*

Cracovie. *Académie des sciences.*

Francfort-sur-Main. *Senckenberg. naturforsch. Gesellschaft.*

Francfort-sur-Oder. *Naturwissenschaftlicher Verein.*

Göttingen. *Kön. Gesellschaft der Wissenschaften.*

Halle. *Naturwiss. Verein für Sachsen und Thüringen.*

Iéna. *Medizinisch-naturwissenschaftliche Gesellschaft.*

Leipzig. *Archiv der Mathematik und Physik. — Beiblätter zu den Annalen der Physik und Chemie. — Kön. Gesellschaft der Wissenschaften. — Zoologischer Anzeiger.*

Munich. *Kön. Akademie der Wissenschaften.*

Prague. *Académie tchèque des sciences. — Kön. Gesellschaft der Wissenschaften. — Société mathématique.*

Strasbourg. *Société des sciences, agriculture et arts.*

Vienne. *Kaiserl. Akademie der Wissenschaften. — Anthropologische Gesellschaft. — Zoolog.-botanische Gesellschaft. — Kais. geologische Reichsanstalt. — Monatshefte für Mathe-*

matik und Physik. — *Kais. naturhistorisches Hofmuseum.* — *Zool. botanische Gesellschaft.*

Wurzbourg. *Physikal.-medizinische Gesellschaft.*

Universités de Carlsruhe, Fribourg-en-Brisgau, Giessen, Heidelberg, Kiel, Marbourg, Strasbourg, Tubingue et Vienne.

Copenhague. *Institut météorologique.* — *Société royale des sciences.*

Albany. *University of the State of New York.*

Alleghany. *Observatory.*

Baltimore. *John Hopkins University.*

Berkeley. *University.*

Boston. *Academy of arts and sciences.* — *Natural History Society.*

Buenos-Ayres. *Sociedad cientifica Argentina.*

Cambridge. *Museum of compar. zoölogy.* — *Observatory.*

Chicago. *Field Columbian Museum.* — *Kenwood Observatory.*

Cincinnati. *Lloyd library.*

Cordova. *Academia de ciencias.*

Granville. *Denison University.*

Halifax. *Nova-Scotian Institute.*

Ithaca. *Journal of physical chemistry.*

Laurence. *The Kansas University.*

Lincoln. *University of Nebraska.*

Mexico. *Observatorio.* — *Sociedad de historia natural.*

Montevideo. *Universidad.*

Mont-Hamilton. *Lick Observatory.*

Montréal. *Natural history Society.*

New-Haven. *Journal of sciences.*

New-York. *Academy of sciences.* — *Mathematical Society.* — *Museum of natural history.*

Philadelphie. *Academy of natural sciences.* — *Franklin*

Institute. — *The american Naturalist.* — *Philosophical Society.* — *Historical Society.*

Rochester. *Academy of sciences.* — *Geological Society.*

Saint-Louis. *Academy of sciences.*

Salem. *Essex Institute.*

San-Francisco. *California Academy of sciences.*

Santiago de Chili. *Société scientifique.*

Toronto. *Canadian Institute.*

Urbana. *Illinois State laboratory.*

Washington. *Department of Agriculture.* — *U. S. national Museum.* — *Smithsonian Institution.* — *U. S. Geological Survey.*

Amiens. *Société industrielle.*

Bône. *Académie d'Hippone.*

Bordeaux. *Société des sciences physiques et naturelles.*

Caen. *Société linnéenne.*

Dax. *Société de Borda.*

Le Havre. *Société d'études diverses.*

Lille. *Société géologique du Nord.*

Lyon. *Université.*

Marseille. *Société scientifique industrielle.* — *Faculté des sciences.*

Montpellier. *Académie des sciences et des lettres.*

Nancy. *Société des sciences.*

Paris. *Académie de médecine.* — *Bulletin scientifique* (Giard). — *École normale supérieure.* — *Journal de l'agriculture.* — *Le Cosmos.* — *La Nature.* — *Le Progrès médical.* — *Ministère de l'Instruction publique.* — *Moniteur scientifique.* — *Muséum d'histoire naturelle.* — *Revue générale des sciences.* — *Revue scientifique.* — *Sociétés : d'agriculture, d'anthropologie, astronomique, de biologie, chimique, géologique, mathématique, météorologique, philomatique, zoologique.*

Toulouse. *Université.*

Valenciennes. *Société d'agriculture, sciences et arts.*

Adelaïde. *Royal Society of South Australia.*

Birmingham. *Philosophical Society.*

Calcutta. *Asiatic Society of Bengal.* — *Meteorological Department.* — *Geological Survey.*

Cambridge. *Philosophical Society.*

Dublin. *Dublin Society.*

Édimbourg. *Botanical Society.* — *Geological Society.* — *Physical Society.* — *Royal Society.* — *Laboratory of the R. College of physicians.*

Glascow. *Geological Society.*

Le Cap. *Philosophical Society.*

Londres. *Anthropological Institute.* — *Royal Astronomical Society.* — *Chemical Society.* — *Geological Society.* — *Institution of mechanical Engineers.* — *Institute of civil Engineers.* — *Royal Institution of Great Britain.* — *Linnean Society.* — *Mathematical Society.* — *Meteorological Society.* — *Royal Microscopical Society.* — *Nature.* — *Zoological Society.*

Newcastle-upon-Tyne. *Institute of mining and mechanical Engineers.*

Sydney. *Linnean Society.* — *R. Society of N. S. Wales.*

Florence. *Società entomologica italiana.* — *Rivista scientifico-industriale.*

Milan. *Società di scienze naturali.* — *R. Istituto di scienze.*

Modène. *Società dei naturalisti.*

Naples. *Società Reale.*

Padoue. *Società veneto-trentina di scienze naturali.*

Palerme. *Circolo matematico.*

Parme. *Il nuovo Risorgimento.*

Pise. *Società toscana di scienze naturali.* — *Il nuovo cimento.*

Rome. *Academia pontificia de Nuovi Lincei.* — *Comitato di artiglieria e genio.* — *Gazetta chimica.* — *Ministerio dei lavori pubblici.* — *Società zoologica.*

Sassari. *Università.*
Turin. *Academia reale delle scienze.*
Venise. *R. Istituto di scienze.*
Vérone. *Accademia d'agricoltura.*

Amsterdam. *K. Akademie van wetenschappen.* — *Société mathématique.*
Batavia. *Genootschap van kunsten en wetenschappen.* — *Natuurkundige Vereeniging.*
Buitenzorg. *Jardin botanique.*
Delft. *École polytechnique.*
Harlem. *Société hollandaise des sciences.*
La Haye. *Entomologische Vereeniging.*
Leyde. *Nederlandsche dierkundige Vereeniging.*
Bucarest. *Institut météorologique.* — *Ministère de l'Instruction publique.* — *Société des sciences physiques.*
Jassy. *Société scientifique et littéraire.*

Dorpat. *Université.* — *Naturforschende Gesellschaft.*
Kazan. *Université impériale.*
Moscou. *Société impériale des Naturalistes*
Nowa-Alexandrya. *Annuaire géologique et minéralogique.*
Odessa. *Société des Naturalistes.*
Saint-Pétersbourg. *Académie impériale des sciences.* — *Institut impérial de médecine expérimentale.* — *Comité géologique.* — *Jardin impérial de botanique.* — *Société de chimie.* — *Université impériale.*
Varsovie. *Travaux mathématiques et physiques.*

Christiania. *Société des sciences.* — *Université.*
Stockholm. *Nordiskt medicinsk Archiv.* — *Acta mathematica.* — *Institut royal géologique.* — *Société entomologique.*
Upsal. *Université.*

Bâle. *Université.*
Genève. *Archives des sciences physiques et naturelles.*
Lausanne. *Société vaudoise des sciences naturelles.*
Zurich. *Naturforschende Gesellschaft.*

Alexandrie. *Institut égyptien.*
Belgrade. *Académie royale des sciences.*
Coïmbre. *Jornal mathematicas* (Teixeira).
Le Caire. *Société khédiviale de géographie.*
Manila. *Observatorio meteorologico.*
Tokyo. *Gesellschaft für Natur- und Völkerkunde Ostasiens.*
— *Imperial University.*

TABLES ALPHABÉTIQUES

Classe des sciences.

1902

TABLE DES AUTEURS.

A

Abel (*N.-H.*). Célébration de son centenaire à Christiania (MM. Mansion et Le Paige, délégués), 303.

Académie royale de médecine de Belgique. Envoie le programme de ses concours pour 1902-1905, 168.

Académie royale des sciences, des lettres et des beaux-arts de Belgique. Adresses au Roi : 1° au sujet de la mort de S. M. Marie-Henriette, Reine des Belges, 621; 2° au sujet de l'attentat criminel auquel Sa Majesté Léopold II, protecteur de l'Académie, a échappé le 15 novembre, 917.

Albert de Monaco (S. A. Mgr le Prince). Hommage d'ouvrage, 426.

Ameghino (*F.*). Nommé directeur du Musée national de Buenos-Ayres, 354.

Amundsen (*R.*). Hommage d'ouvrage, 212.

Anonymes. (Concours annuel de 1902.) Mémoire sur la viscosité

des liquides (Rapports de MM. Van der Mensbrugghe, De Heen et Spring), 1033, 1035. — Mémoire sur l'induction unipolaire de Weber (Rapports de MM. Lagrange, De Heen et Van der Mensbrugghe), 1036, 1038.

Association internationale des académies. Lettre de M. Darboux remerciant la Classe pour son concours et annonçant : 1° que la Société royale de Londres est devenue l'Académie directrice; 2° que M. Poincaré est délégué pour la publication des œuvres de Leibnitz; 3° que la Commission internationale de physiologie a pris siège à Paris sous le nom d'Institut Marey, 102. — Voir *Institut Marey*.

B

Bambeke (*Ch. Van*). Sur la présence de cristalloïdes chez les autobasidiomycètes, 227. — Prix décennal des sciences zoologiques (félicitations adressées par M. Van Beneden), 920 — Hommages d'ouvrages. 3, 167, 355. — Rapports : voir *Goffart* (*J.*); *Janssens* (*F.*).

Beaupain (*J.*). Sur les fonctions d'ordre supérieur de Kinkelin (*Mémoires des savants étrangers*, in-4°, t. LIX). Rapport de MM. Ch.-J. de la Vallée-Poussin Mansion et J. Deruyts, 306, 312. — Sur une extension de la formule de Stirling, 943; rapport verbal de MM. J. Deruyts et Mansion, 924.

Belgica (Commission de la). Hommage de ses publications, 104, 355.

Beneden (*Éd. Van*). Nommé président de l'Académie pour 1902, 2. — Motion au sujet de la mort de la Reine Marie-Henriette, 624. — Délégué à la manifestation Albert Gaudry, 105; remercie l'Académie au nom de M. Albert Gaudry, 213. — Félicite M. Van Bambeke pour son prix décennal des sciences zoologiques, 920. — La reproduction des animaux et la continuité de la vie (discours), 1047. — Rapport : voir *Janssens* (*F.*).

Berg (*C.*). Décès, 212.

Berthelot (*M.-P.-E.*). Cinquantenaire scientifique (Ouvrage offert par le Comité de son), 427.

Blas (*C.*). Hommage d'ouvrage. 167.

Bolsius (*P.*). Hommage d'ouvrage, avec note par le chevalier Edm. Marchal (Portrait en bas-relief, à Turin, à la mémoire de J.-P. Minckeleers, qui a découvert le gaz d'éclairage), 3, 15.

Bordage (*Edm.*). Sur la théorie des parallèles et le postulatum d'Euclide (Rapport de M. Mansion), 168, 217. — Hommage d'ouvrage, 212.

Bosmans (*H.*). Hommage d'ouvrage, 355.

Brachet (*Achille*). Soumet à l'exa-

men : 1° Essai d'éclectisme aérostatique, 105; 2° Sur un front-view catadioptrique destiné principalement à l'observation des astres situés au zénith, 356; dépôt de ces deux notes aux archives après avis de M. De Heen, 213, 428.

Brachet (*A.*). Hommage d'ouvrage, 635.

Brialmont (*A.*). Élu directeur pour 1903, 4; exprime le désir d'être remplacé (M. Mansion élu), 302, 420. — Membre de la Commission spéciale des finances, 924.

C

Callebaut (*P.*). Dépose un pli cacheté, 426.

Centralblatt für Bakteriologie, Berlin. Consacrera une rubrique aux sociétés savantes, 3.

Cesàro (*Ern.*). Sur un problème de la propagation de la chaleur, 387; lecture des rapports de MM. De Tilly, Le Paige et Mansion, 359.

Chalon (*J.*). Dépose un pli cacheté, 921.

Christophe (*P.*). Prix Ch. Lemaire (remercie), 3. — Hommage d'ouvrage, 167.

Club alpin belge. Hommage d'ouvrage, 355.

Cornu (*Alfr.*). Décès, 302.

Cossa (*Alph.*). Décès, 634.

Couturat (*L.*). Hommage d'ouvrage, 922.

Crépin (*Fr.*). Membre de la Commission spéciale des finances. 924. — Note bibliographique : voir *Pâque* (*E.*).

D

Dalle (*P.*). Sur le triméthylène-carbinol $\begin{matrix} H_2C \\ | \\ H_2C \end{matrix}\!\!>\!CH-CH_2(OH)$ et ses dérivés, 36; rapports de MM. Henry et Spring, 6, 14. — Hommage d'ouvrage, 212.

Darboux (*G.*). Voir *Association internationale des Académies*.

De Bruyne (*C.*). Contribution à l'étude de la cellule folliculaire des glandes génitales des gastropodes (à l'examen), 626.

De Heen (*P.*). L'iodynamisme : première partie, 20; deuxième partie, 107. — Phénomènes magnétostatiques, 288. — Interprétation théorique des différents procédés d'électrisation et sur un nouveau mode d'induction électro-magnétique, 367. Les courants à extrême fréquence ou les courants calorifiques, 495. — Établissement de l'existence de deux phases successives dans le phénomène de l'électrisation dite par influence, 685. Les phénomènes dits cathodiques et radioactifs et les courants à excessive fréquence, 694. — Rapports : voir *Anonymes* (Concours annuel de 1902); *Brachet* (*Achille*); *Delaey* (*C.-H.*); *Dwelshauvers-Dery* (*F.-V.*); *Hanosset* (*H.*); *Hemptinne*

(*A. de*); *Moelans* (*L.-J.*); *Posno* (*J.*); *Traube* (*D.-J.*).

Delaey (*C.-H.*). Sur les sciences naturelles; les forces naturelles, etc. (Note déposée aux archives après avis de M. De Heen), 524, 636.

Delacre (*Maurice*). Hommage d'ouvrage, 105. — Au sujet de l'action des chlorures de phosphore sur les acides. Préparation du chlorure de trichloracétyle, 189. — Recherches sur la synthèse graduelle de la chaine benzénique (Dixième communication : sur la distillation de l'isodypnopinacoline α), 251.

de la Vallée Poussin (*C.-J.*). Rapport : voir *Beaupain* (*J.*).

De Pauw (*L.-F.*) Hommages d'ouvrages, 3, 355, 427.

Derouaux (*Jean*). La résistance des centres respiratoire et vasomoteurs à l'action de l'anémie aiguë. 405; rapport de MM. Masius et Fredericq, 365, 367.

Deruyts (*Fr.*). Décès, 166. Discours prononcé à ses funérailles, par C. Le Paige, 166. — M. Le Paige écrira, pour l'*Annuaire*, la notice biographique du défunt, 426. — Prix fondé à la mémoire du défunt, 210. Règlement, 356.

Deruyts (*Jacques*). Remercie pour les sentiments exprimés par l'Académie à la mort de son frère François, 210. Don de 10,000 francs pour la création d'un *Prix François Deruyts* (remerciements), 210. Soumet le projet de règlement de ce Prix, 211. Règlement adopté, 356. — Rapports : voir *Beaupain* (*J.*).

Deruyts (La famille). Hommage d'une brochure (Discours prononcés aux funérailles de Fr. Deruyts), 426.

Dewalque (*G.*). Délégué au Congrès international d'hydrologie, de climatologie et de géologie, à Grenoble, 355.

Doudou (*Ern.*). La faune des ténèbres (Dépôt aux archives après avis de M. C. Malaise), 171. — Les origines de la légende des Nutons (Dépôt aux archives après avis de M. Dupont), 924. 1033. — Hommages d'ouvrages, 427, 1033.

Duguet (*M.*). Sur quelques sulfamides et sulfanilides de la série aliphatique, 79; rapport de MM. Spring et Henry, 14. 15.

Duhem (*P.*). Élu correspondant de l'Institut de France (remerciements pour félicitations), 302. — Élu associé de l'Académie, 1102.

Dwelshauvers-Dery (*F.-V.*). Note sur la pureté physique des liquides, 347; avis de M. De Heen, 306.

E

Errera (*Léo*). Hommages d'ouvrages, 167, 304, 523. — Rapports : voir *Laurent* (*Ém.*); *Lepoutre* (*L.*); *Marchal* (*Ém.*).

Ertborn (*Oct van*). Hommage d'ouvrage, 921.

F

Falloise (*A.*). Sur la tension des gaz du sang veineux, 582. — Le travail des glandes et la formation de la lymphe. Contribution à l'étude de la sécrétine, 945; rapports de MM. Masius et Fredericq sur ces deux communications, 527, 529, 932, 934.

Faye (*H.-A.-E.*). Décès, 522.

Felici (*R.*). Décès, 522.

Ferron (*Eug.*). Mémoire démontrant l'insuffisance des formules de Lagrange et de Hamilton pour la solution d'une classe étendue de problèmes de dynamique (Rapports de MM. Le Paige, Ch. Lagrange et De Tilly), 214, 215, 217.

Fiévez (*Ch.*). Observations des Léonides, à Boitsfort en 1902, 1028; rapport de M. Terby, 937.

Firket (*Ad.*). Hommage d'ouvrage, 626.

Flammarion (*C.*). Hommage d'ouvrage, 625.

Flemming (*Walther*). Élu associé, 1102.

Folie (*F.*). Phénomènes observés, pendant l'hiver 1901-1902, à Grivegnée, 154; en février 1902, à Grivegnée, 202. — Sur les variations journalières de la latitude et du méridien dans le système de l'axe instantané, 221. — Sur la période du mouvement absolu d'un point de la Terre autour de l'axe instantané (à l'examen), 524 — Dépose un billet cacheté, 303.

Fraipont (*J.*). Approbation royale de son élection de membre titulaire, 2, 102; remercie, 2.

Fredericq (*L.*). Chargé de rédiger le projet de règlement pour le Prix Théophile Gluge, 211. — Sur la concentration moléculaire des solutions d'albumine et de sels, 437. — Rapports : voir *Derouaux* (*J.*); *Falloise* (*A.*); *Jacqué* (*Léon*); *Laurent* (*Ém.*); *Marchal* (*Ém.*); *Nolf* (*P.*); *Plumier* (*Léon*); *Rulot* (*H.*).

G

Gaudry (*Alb.*). Manifestation en son honneur (M. Éd. Van Beneden, délégué à la cérémonie), 105. — Charge M. Van Beneden de remercier l'Académie, 213.

Gegenbaur (*C.*). Hommage d'ouvrage, 3.

Gelin (*E.*). Hommage d'ouvrage, avec note par P. Mansion (Traité d'arithmétique élémentaire, 5e édition), 355, 358.

Gesché (*Louis*). Contribution à l'étude de la synthèse du benzène (à l'examen), 922.

Giard (*Alfr.*). Remercie pour son élection d'associé et pour son diplôme, 2, 102.

Gilkinet (*Alfr.*). Rapports : voir *Goffart* (*J.*); *Weigelt* (Le Dr).

Goffart (*Jules*). Contribution à

l'étude du rhizomorphe de l'*Armillaria mellea* VAHL. (*Mémoires* in-4°. Rapports de MM. Gravis, Van Bambeke et Gilkinet, 313, 316.

Goldschmidt (*R.*). Hommage d'ouvrage, 167.

Gosselet (*J.*). Son cinquantenaire de professorat (Discours prononcé par M. Malaise au nom de l'Académie). 922.

Gramme (Mme veuve). Hommage d'ouvrage (œuvre posthume de son mari), 625.

Gravis (*A.*). Hommage d'ouvrage. 105. — Rapport : voir *Goffart* (*J.*).

Grégoire (*Ach.*). — Dépose un billet cacheté, 1032.

H

Hanosset (*Hub.*). Mémoire sur le galvanisme (Dépôt aux archives après avis de M. De Heen), 168, 213.

Hemptinne (*A. de*). Sur la synthèse de l'ammoniaque par l'électricité, 28. — Influence de la pression sur la décharge électrique dans les gaz, 603. — Influence de la pression sur la propagation de l'explosion dans les gaz, 761. — Sur la luminescence des gaz, 775 ; rapports de MM. De Heen et Spring sur ces quatre communications, 5, 529, 647, 648. — Hommage d'ouvrage, 626.

Henry (*L.*). Hommage d'ouvrage, 355. — Observations au sujet de l'action des alcools sur les éthers composés, 445. — Sur les monochlorhydrines propyléniques, 535. — Observations au sujet de la volatilité dans les composés carbonés dans ses rapports avec les poids et les formules moléculaires, 537. — Sur le chloro-nitrite d'éthylène $ClCH_2 - CH_2(O.NO)$, 713. — Recherches sur les dérivés monocarbonés, 721. — Promu Commandeur de l'Ordre de Léopold (félicitations), 920. — Rapports : voir *Dalle* (*P.*); *Duguet* (*M.*); *Oechsner de Coninck* (*W.*); *Swarts* (*Fréd.*); *Vandevelde* (*A.-J.-J.*); *Wasteels* (*C.-E.*).

Hépites (*S.*). Hommage d'ouvrage, 921.

Hougardy (*Ant.*). Soumet une note sur les modifications subies par la soude injectée dans le torrent circulatoire (production de l'apnée), 356. — Autorisé à retirer son manuscrit, 636.

Hublard (*E.*). Hommage d'ouvrage, 3.

I

Institut botanique de l'Université de Liège. Hommage d'ouvrage, 105.

Institut Marey (nouveau nom de la Commission internationale de contrôle et des instruments en physiologie), prend siège à Paris, 102. — Voir *Association internationale des Académies*.

Institut royal vénitien des sciences, lettres et arts. Adresse le programme de ses concours, 523.

J

Jacqué (*L.*). De la genèse des liquides amniotique et allantoïdien. Cryoscopie et analyses chimiques (*Mémoires* in-8°, t. LXIII). Rapport de MM. Fredericq et Masius, 218, 221.

Jaffé (*M. et Mme*). Fondateurs du *Prix Théophile Gluge* (remerciés), 103.

Janssens (*F.*). Sollicite l'occupation, en 1902, de la table d'études réservée à la Belgique au Laboratoire de Naples (Lecture des rapports de MM. Van Beneden, Van Bambeke et Plateau), 106.

Jorissen (*A.*). Rapport : voir *Laurent* (*É.*); *Marchal* (*É.*).

K

Klompers (*Th.*). Hommage d'ouvrage, 625.

Kœlliker (*A.*). Hommages d'ouvrages, 212, 523.

Krause (*R.*). Hommage d'ouvrage, 3.

Krutwig (*Jean*). Sur l'absence de chromogènes dans les cellules des betteraves, 611; avis de M. Spring, 527.

L

Lagrange (*Ch.*). Dépose des billets cachetés, 167, 212. — Hommage d'ouvrage, 634. — Rapports : voir *Anonymes* (Concours annuel de 1902); *Ferron* (*Eug.*).

Lagrange (*Eug.*). Hommage d'ouvrages, 3, 427.

Lameere (*Aug.*). Hommage d'ouvrages, 921. — Élu correspondant, 1102.

Lancaster (*Alb.*). Hommages d'ouvrages, 167, 212, 635 — Délégué au Congrès international d'hydrologie, de climatologie et de géologie, à Grenoble, 353. — Membre de la Commission spéciale des finances, 921. — Rapport : voir *Vanhove* (*D.*).

Lapparent (*A. de*). Hommage d'ouvrage, 303.

Laurent (*Ém.*). Élu correspondant de l'Institut de France, 354. — Mémoire couronné sur la synthèse des substances albuminoïdes par les végétaux (en collaboration avec Ém. Marchal). Rapports de MM. Errera, Jorissen et Fredericq, 1038, 1044, 1045; proclamé lauréat, 1101. — Rapport : voir *Lepoutre* (*L.*).

Lecointe (*G.*). Hommages d'ouvrages, 104, 523.

Lemaire (*Ch.*). Hommage d'ouvrage, 922.

Léopold II (S. M.) Roi des Belges. Adresses de l'Académie : 1° au sujet de la mort de la Reine

Marie-Henriette, 621; 2° au sujet de l'attentat criminel dont S. M. le Roi a été l'objet le 15 novembre, 917.

Le Paige (*C.*). — Discours prononcé aux funérailles de Fr. Deruyts, 168. Accepte d'écrire, pour l'*Annuaire*, la notice biographique du défunt, 426. — Chargé de l'examen de l'avant-projet de règlement du *Prix François Deruyts*, 211. — Délégué au centenaire de N.-H. Abel, 303. — Rapports : voir *Cesàro* (*Ern.*); *Ferron* (*Eug.*).

Lepoutre (*L.*). Expériences sur l'influence des solutions salines concentrées sur les propriétés de la levure de bière, 155; rapport de MM. Errera et Laurent, 106. 107.

Lorentz (*A.-H.*). Hommage d'ouvrage, 635.

M

Malaise (*C.*). Promu Officier de l'Ordre de Léopold (félicitations), 920. — Discours prononcé au cinquantenaire du professorat de M. J. Gosselet, 923. — Rapport : voir *Doudou* (*Ern.*).

Maltaux (*Maria*). Remercie pour la médaille d'argent accordée à son mémoire sur la Caryocinèse, 3.

Mansion (*P.*). Délégué au centenaire de N.-H. Abel, 303. — Élu directeur pour l'année 1903, 420; remercie, 426 — Hommages d'ouvrages, 635, 921. — Note bibliographique : voir *Gelin* (*E.*). — Rapports : voir *Beaupain* (*J.*); *Bordage* (*Edm.*); *Cesàro* (*Ern.*).

Marchal (Le chevalier *Edm.*). Portrait en bas-relief placé par la Société italienne pour le gaz, sur la facade de son édifice à Turin, à la mémoire de J.-P. Minkelers, qui a découvert le gaz d'éclairage, 15.

Marchal (*Émile*). Mémoire couronné sur la synthèse des substances albuminoïdes par les végétaux (en collaboration avec Ém. Laurent). Rapports de MM. Errera, Jorissen et Frederiq, L., 1038, 1044, 1045. — Proclamé lauréat, 1101.

Marie-Henriette (S. M.), Reine des Belge. Sa mort (Adresse au Roi), 621. — Paroles prononcées par M. Éd. Van Beneden, président de l'Académie, 624.

Masius (*J.-B.-V.*). Accepte de rédiger le projet de règlement pour le Prix Théophile Gluge, 211. — De l'immunité, 1089. — Rapports : voir *Derouaux* (*J.*); *Falloise* (*A.*); *Jacqué* (*Léon*); *Nolf* (*P.*); *Plumier* (*Léon*); *Rulot* (*H.*).

Massau (*Junius*). Élu correspondant, 1102.

Michaux (*Ch.*). Mémoire sur la

théorie des parallèles (à l'examen), 922.

Micheels (*H.*). Hommage d'ouvrage, 304.

Ministre de l'Agriculture. Envois d'ouvrages, 2, 166, 427.

Ministre de l'Industrie et du Travail. Envois d'ouvrages, 166, 634.

Ministre de l'Intérieur et de l'Instruction publique. Envois d'ouvrages, 104, 166, 211, 303, 427, 523.

Mittag-Leffler (*G.*). Remercie pour son élection d'associé et pour son diplôme, 2, 102.

Moelans (*L.-Jos.*). Description avec dessins d'un ballon parachute dirigeable (dépôt aux archives après avis de MM. De Heen et Van der Mensbrugghe), 213, 306.

Moreno (*Francisco-P.*). Hommage d'ouvrage, 104.

Mourlon (*M.*). Hommages d'ouvrages, 167, 212. — Assiste au cinquantenaire du professorat de J. Gosselet, 923. — Membre de la Commission spéciale des finances, 924.

Musée Francisco-Carolinum de Linz. Annonce la mort de son conservateur, Andreas Reischek, 302.

Musée national de Buenos-Ayres. Nouveau directeur (le Dr F. Ameghino) et nouvelle organisation, 354.

N

Negri (*G.*). Décès, 522.

Neuberg (*J.*). Chargé de l'examen de l'avant-projet de règlement du Prix François Deruyts, 211. — Hommage d'ouvrage, 635. — Rapport : voir *Raths*.

Nolf (*P.*). Action des injections intraveineuses de propeptone sur la pression dans l'artère et la veine pulmonaires (*Mémoires* in-8°, t. LXIII): rapports de MM. Fredericq et Masius, 530, 534. — Respiration périodique et courbes vasomotrices chez le chien propeptoné, 975. — Contribution à l'étude de l'immunité propeptonique, 979. — Étude des propriétés biologiques des différentes propeptones dérivées d'une même substance albuminoïde, 859. — Procédé nouveau applicable à l'étude des substances à action vaso-motrice et à la détermination de la durée totale de la circulation, 895. — Rapports de MM. Fredericq et Masius sur ces quatre communications, 653, 655, 656, 934, 935, 936.

O

Observatoire Maharaja Takhtasingji Poona (Bombay). Hommage du volume Ier de ses publications, 921.

Observatory of Alleghany (U.-S.-A.). Demande d'échange, 356.

Oechsner de Coninck (*W.*). Nouvelle contribution à l'étude du sulfate uranique et du sulfate uraneux, 94. — Étude du sulfate uranique et du sulfate uraneux, 161. — Action de quelques sels sur le chlorure d'or, 316. — Action de quelques sels sur le chlorure de platine, 730 — Contribution à l'étude du bromure d'uranyle, 1025. — Rapports de MM. Spring et Henry sur ces communications, 5, 106, 306, 636, 937.

P

Pâque (*E.*). Hommage d'ouvrage, avec note par Fr. Crépin (Flore analytique et descriptive des provinces de Namur et de Luxembourg), 523, 526.

Pelseneer (*P.*). Chargé de rédiger le règlement du *Prix de la Belgica*, 102. — Rapport : voir *Pottier* (*Ch.*).

Petermann (*A*). Hommage d'ouvrage, 167.

Pflüger (*E.*). Élu associé, 1102.

Philippson (*M.*). Les groupes cellulaires de la corne antérieure de la moelle des Sauriens (à l'examen), 635. — Hommage d'ouvrage, 3.

Plateau (*F.*). Les pavots décorollés et les insectes visiteurs. Expériences sur le *Papaver orientale L.*, 657. — Rapports : voir *Janssens* (*F.*); *Pottier* (*Ch.*).

Plumier (*Léon*). *a*) Nouvelles recherches sur la physiologie de la circulation pulmonaire; *b*) Recherches sur la sensibilité du poumon (*Mémoires*). Rapports de MM. Masius et Fredericq, 359, 364, 365. — Sur la valeur nutritive des corps albuminoïdes et de leurs dérivés, 839; rapport de MM. Masius et Fredericq, 650, 653.

Poincaré (*J.-H.*). Délégué pour la publication des œuvres de Leibnitz, 102. — Élu associé, 1102.

Posno (*J.*). Lettres concernant l'accumulateur relié à la thermochimie (Rapport de MM. Spring et De Heen), 105.

Pottier (*Charles*). Contribution à l'étude des parasites des bouchons des vins en cave (Dépôt aux archives après lecture du rapport de MM. Plateau et Pelseneer), 355, 428.

Prins (*Ad.*). Prix quinquennal des sciences sociales (quatrième période). Proclamé lauréat, 1100.

Prinz (*W.*). Sur une émeraude étoilée remarquable (à l'examen), 626.

R

Racovitza (*Ém.*). Représente l'Académie à l'hommage rendu à la mémoire de de Lacaze-Duthiers, 303.

Raths (le Dr). Adresse une lettre sur la division des angles, 524;

déposée aux archives après avis de M. Neuberg, 527.
Reischek (*Andreas*). Décès, 302.
Renard (*A.-F.*). Hommages d'ouvrages, 167, 427 — Rapport : voir *Vanhove* (*D.*).
Rubenson (*R.*). Décès, 634.
Rulot (*H.*). De la fibrinolyse dans les solutions salines (*Mémoires* in-8°). Rapport de MM. Masius et Fredericq, 435, 437.

S.

Sandrez (*Pedro*). Sur l'équilibre des forces (Dépôt aux archives après avis de M. de Tilly), 924.
Société des sciences de Harlem. Adresse le programme de ses concours pour 1903 et 1904, 634.
Société industrielle d'Amiens. Adresse son programme de concours pour 1902 et 1903, 1033.
Société nationale des sciences naturelles et mathématiques de Cherbourg (Cinquantième anniversaire). Remercie pour les félicitations qui lui ont été adressées, 104.
Société royale de Londres. Hommage du volume XII des *Scientific Papers*, 355. — Dirigera la deuxième réunion triennale de l'Association internationale des Académies, 102.
Solvay (*Ern.*). Hommage d'ouvrage, 635.
Spring (*W*). Sur la cause de la direction du clivage des phyllades et des schistes, 150. — Sur la transparence des milieux troubles aux rayons X, 938. — Rapports : voir *Anonymes* (Concours annuel de 1902); *Dalle* (*P.*); *Duguet* (*M.*); *Hemptinne* (*A. de*); *Krutwig* (*J.*); *Oechsner de Coninck* (*W.*); *Posno* (*J.*); *Swarts* (*Fréd.*); *Vandevelde* (*A.-J.-J.*); *Wasteels* (*C.-E.*).
Swarts (*Fréd.*). Sur l'alcool bifluoré, 731 : rapports de MM. W. Spring et Henry, 637, 638.

T

Terby (*F.*). Rapport : voir *Fiévez* (*Ch.*).
Tilly (*J. De*). Membre de la Commission spéciale des finances, 924. — Rapports : voir *Cesàro* (*Ern.*); *Ferron* (*Eug.*); *Sandrez* (*P.*).
Traube (*J.*). Théorie des phénomènes critiques et contribution à la théorie des solutions, 319; avis de M. De Heen, 306.
Université de Christiania. Annonce qu'elle célèbrera le centenaire du géomètre N.-H. Abel, 303.

V

Van den Broeck (*E.*). Hommages d'ouvrages, 427, 922.
Vanden Corput (Dr). Hommage d'ouvrage, 167.

Van der Mensbrugghe (*G.*). Sur un paradoxe hydrodynamique, 292. — Hommage d'ouvrage, 921. — Rapports : voir *Anonymes* (Concours annuel de 1902); *Moelans* (*L.-J.*).

Van der Stricht (*O.*). Hommage d'ouvrages, 3.

Vandevelde (*A.-J.-J.*). Dépose un pli cacheté, 426. — Recherches sur la substitution métallique, 795; rapports de MM. Spring et Henry, 648, 650.

Vanhove (*D.*). Étude pluviométrique sur le bassin de la Meuse (*Mémoires*). Rapports de MM. Lancaster et Renard, 428, 435.

Vierendeel (*A.*). Hommage d'ouvrage, 304.

Virchow (*R.*). Hommages d'ouvrages, 105, 304. — Décès (condoléances), 625.

W

Wartmann (*B.*). Décès, 354.

Wasteels (*C.-E.*). Dépose un pli cacheté, 426. — Recherches sur la substitution métallique, 795; rapports de MM. Spring et Henry, 648, 650.

Waymouh Reid (*E.*). Ses ouvrages imprimés ne peuvent être admis au concours, 526.

Weigelt (*Ch.*). Traduction en langue française de son mémoire couronné, en 1887, sur l'assainissement et le repeuplement des rivières (Rapport de M. Gilkinet), 925.

Z

Zittel (*Ch.-Alfr. von*). Remercie pour son élection d'associé et pour son diplôme, 2, 102.

Zunz (*E.*). Hommage d'ouvrage, 304.

TABLE DES MATIÈRES.

A

Accumulateur. Lettres de M. Posno relatives à l'accumulateur relié à la thermo-chimie. Rapport de MM. Spring et de Heen, 105.

Acides. Voir *Phosphore*.

Adresses au Roi. Voir *Léopold II*; *Marie-Henriette*, Reine des Belges (S. M.).

Aérostation. Étude d'éclectisme aérostatique; par A. Brachet. (Dépôt aux archives après avis de M. De Heen), 105, 213. — Dessins avec description d'un ballon parachute dirigeable; par L.-J. Moelans (Dépôt aux archives après avis de MM. De Heen et Van der Mensbrugghe), 213, 306.

Albumine. Voir *Physiologie*.

Alcool bifluoré (Sur l'); par Fréd. Swarts, 731; rapport de MM. Spring et Henry, 637, 638.

Alcools. Observations au sujet de l'action des alcools sur les éthers composés; par L. Henry, 445.

Ammoniaque. Voir *Électricité*.

Amnios. De la genèse des liquides amniotique et allantoïdien. Cryoscopie et analyses chimiques; par Léon Jacqué (*Mémoires* in-8°, t. LXIII). Rapport de MM. L. Fredericq et Masius, 218, 221.

Anatomie. Voir *Amnios*.

Anémie aiguë. La résistance des centres respiratoire et vasomoteur à l'action de l'anémie aiguë; par Jean Derouaux, 405; rapport de MM. Masius et Fredericq, 365, 367.

Angles (Sur la division des); par le Dr Raths (Dépôt aux archives après avis de M. Neuberg), 524, 527.

Animaux. Voir *Reproduction*.

Apnée. Des modifications subies par la soude injectée dans le torrent circulatoire (production de l'apnée). Manuscrit soumis par M. Ant. Hougardy, 356; l'auteur est autorisé à retirer son manuscrit, 636.

Arithmétique élémentaire (Traité d'); par l'abbé E. Gelin (Note par P. Mansion), 358.

Armillaria mellea Vahl. Voir *Rhizomorphe*.

Association internationale des Académies (Réunion à Londres en 1904, sous la direction de la Société royale), 102.

Astronomie. Sur les variations

journalières de la latitude et du méridien dans le système de l'axe instantané; par F. Folie, 221. — Sur la période du mouvement absolu d'un point de la Terre autour de l'axe instantané; par F. Folie (à l'examen), 524. — Voir *Front-view; Léonides; Prix Mailly.*

Autobasidromycètes. Voir *Cristalloïdes.*

B

Bactériologie. Le « Centralblatt für Bakteriologie » de Berlin, consacrera une rubrique aux comptes rendus des Sociétés savantes, 3.

Ballon parachute. Voir *Aérostation.*

Benzène. Recherches sur la synthèse graduelle de la chaine benzénique (Xe communication); par M. Delacre, 251. — Contribution à l'étude de la synthèse du benzène; par L. Gesché (à l'examen), 922.

Betteraves. Sur l'absence de chromogènes dans les cellules de betteraves; par Jean Krutwig, 611; avis de M. Spring, 527.

Bière. Voir *Levure.*

Billets cachetés déposés aux archives; par MM. Callebaut (Prosper), 426; Chalon (Jean), 921; Folie (F.), 303; Grégoire (Ach.), 1032; Lagrange, (Ch.), 167, 212; Vandevelde (A.-J.-J.) et Wasteels (C.-E.), 426.

Biographie. Voir *Léopold II; Marie-Henriette,* Reine des Belges (S. M.); *Notices biographiques pour l'Annuaire; Minkelers* (*J.-P.*),

Biologie. M. F. Janssens demande à pouvoir occuper la table réservée à la Belgique au Laboratoire de Naples (Lecture des rapports de MM. Van Beneden, Van Bambeke et Plateau), 106. — Voir *Reproduction.*

Botanique. Voir *Concours de la Classe des sciences, 1902; Cristalloïdes; Flore; Levure; Rhizonomorphe.*

Bouchons (Parisites des). Voir *Entomologie.*

Bromure. Voir *Uranyle.*

C

Calorique (Théorie électro-magnétique du). Voir *Électricité.*

Cellule folliculaire des glandes génitales des Gastropodes (Contribution à l'étude de la); par C. De Bruyne (à l'examen), 626. — Voir *Cytologie; Betteraves.*

Chaleur. Sur un problème de la propagation de la chaleur par Ern. Césaro, 387; lecture des rapports de MM. De Tilly, Le Paige et Mausion, 359.

Chimie. Voir *Accumulateur; Alcools; Benzène; Betteraves; Chloro-nitrite; Chlorures; Dérivés; Électricité; Minkelers (J.-P.); Monochlorhydrines; Phosphore; Prix Louis Melsens; Substitution; Sulfamides;*

Triméthylène; Uranyle; Uranium; Volatilité.

Chloro-nitrite (Sur le) d'éthylène $ClCH_2 - CH_2(O.NO)$; par Louis Henry, 713.

Chlorure d'or (Action de quelques sels sur le); par W. Oechsner de Coninck, 316; avis de M. Spring, 306.

Chlorure de platine. Action de quelques sels sur le chlorure de platine; par W. Oeschner de Coninck, 730; rapport de M. Spring, 636. — Voir *Phosphore.*

Chromogènes. Voir *Betteraves.*

Circulation. Procédé nouveau applicable à l'étude des substances à action vaso-motrice et à la détermination de la durée totale de la circulation; par P. Nolf, 895; rapport de MM. Fredericq et Masius, 655, 656. — Voir *Poumon.*

Clivage des phyllades et des schistes (Sur la cause de la direction du); par W. Spring, 150.

Commission spéciale des finances. Membres pour 1903, 924.

Composés carbonés. — Voir *Volatilité.*

Concours. Les institutions suivantes adressent leurs programmes : Académie royale de médecine de Belgique, 168. — L'Institut royal vénitien des sciences et des lettres, 523. — Société des sciences de Harlem, 634. — Société industrielle d'Amiens, 1033.

Concours de la Classe des sciences.

1901. Remerciements de Mlle Maltaux; lauréate, 3.

1902. Programme, 172. — Mémoires reçus et désignation des commissaires, 524. Les ouvrages imprimés envoyés par M. Waymouth-Reid sont exclus du concours, 526. — Mémoire sur la viscosité des liquides (Rapports de MM. Van der Mensbrugghe, De Heen et Spring, 1033, 1035. — Mémoire sur l'induction unipolaire de Weber (Rapports de MM. Lagrange, De Heen et Van der Mensbrugghe, 1036, 1038 — Mémoire couronné sur la synthèse des substances albuminoïdes par les végétaux (MM. Laurent et Marchal, lauréats). Rapports de MM. Errera, Jorissen et Fredericq, 1038, 1044, 1045. — Proclamation, 1101.

1903. Programme, 175. — Voir *Prix de Selys Longchamps* (Concours extraordinaire).

Congrès international d'hydrologie, de climatologie et de géologie. Sixième session à Grenoble (MM. Dewalque et Lancaster, délégués), 355. — Voir *Association.*

Cristalloïdes (Sur la présence de) chez les autobasidiomycètes; par Ch. Van Bambeke, 227.

Cryoscopie. Voir *Amnios.*

Cytologie. Les groupes cellulaires

de la corne antérieure de la moelle des Sauriens; par Maurice Philippson (à l'examen), 635. — Voir *Cellule*.

D

Dérivés monocarbonnés (Recherches sur les); par L. Henry, 721.

Dons. Ouvrages imprimés : Albert de Monaco (S. A. Mgr. le Prince), 426; Amundsen (R.), 212; Bambeke (Ch. Van), 3, 167, 355; Belgica (Commission de la), 104, 355; Berthelot (M.-P.-E.), 427; Blas (C.), 167; Bolsius (P.), 3; Bordage (Edm.), 212; Bosmans (H.), 355; Brachet (A.), 635; Christophe (P.), 167; Club Alpin Belge 355; Couturat (L.), 922; Dalle (P.), 212; Delacre (M.), 105; De Pauw (L.-F.), 3, 355, 427; Deruyts (La famille), 426; Doudou (Ern.), 427, 1033; Errera (Léo), 167, 304, 523; Ertborn (Oct. van), 921; Firket (Ad.), 626; Flammarion (C.), 625; Gegenbaur (C.), 3; Gelin (Abbé), 355; Goldschmidt (R.), 167; Gramme (Mme veuve), 625; Gravis (A.), 105; Hemptinne (A. de), 626; Henry (L.), 355; Hepites (S.), 921; Hublard (E.), 3; Institut botanique de l'Université de Liége, 105; Klompers (Th.), 625; Kœlliker (A.), 212, 523; Krause (R.), 3; Lagrange (Ch.), 634; Lagrange (Eug.), 3, 427; Lameere (Aug.), 921; Lancaster (Alb.), 167, 212, 635; Lapparent (A. de), 303; Lecointe (G.), 104, 523; Lemaire (Ch.), 922; Lorentz (A.-H.), 635; Mansion (P.), 635, 921; Micheels (H.), 304; Ministre de l'Agriculture, 2, 166, 427; Ministre de l'Industrie et du Travail, 166, 634; Ministre de l'Intérieur et de l'Instruction publique, 104, 166, 211, 303, 427, 523; Moreno (Fr.-P.), 104; Mourlon (M.), 167, 212; Neuberg (J.), 635; Observatoire Maharaja Takhtasingji Poona (Bombay), 921; Pâque (E.), 523; Petermann (A.), 167; Philippson (M.), 3; Renard (A.-F.), 167, 427; Société royale de Londres, 355; Solvay (Ern.), 635; Van den Broeck (E.), 427, 922; Van den Corput (Dr), 167; Van der Mensbrugghe (G.), 921; Van der Stricht (O.), 3; Vierendeel (A.), 304; Virchow (R.), 105, 304; Zunz (E.), 304.

Dynamique. Mémoire démontrant l'insuffisance des formules de Lagrange et de Hamilton pour la solution d'une classe étendue de problèmes de dynamique; par Eug. Ferron. Rapports de MM. Le Paige, Lagrange et De Tilly, 214, 215, 217.

E

Élections et *Nominations*. Les élections auront lieu dorénavant en juin et en décembre, 625.

1901. Approbation royale de l'élection de M. J. Fraipont, 2, 102. — Remerciements pour les élections et pour les diplômes, 2, 102.

1902. M. Van Beneden, nommé Président de l'Académie, 2. — M Laurent, élu correspondant de l'Institut de France, 354. — MM. J. Massau et Aug. Lameere, élus correspondants; MM. P. Duhem, J. Poincarré, W. Flemming et E. Pflüger, élus associés, 1102.

1903. M. Brialmont, élu directeur, 4; exprime le désir d'être remplacé, 302; M. Mansion élu, 420; remercie, 426.

Électricité. Sur la synthèse de l'ammoniaque par l'électricité; par Alex. de Hemptinne, 28; rapport de MM. Spring et De Heen, 5. — Notes par P. De Heen: *a*. Phénomènes magnétostatiques, 288; *b*. Interprétation théorique des différents procédés d'électrisation et sur un nouveau mode d'induction électro-magnétique, 367; *c*. Les courants à extrême fréquence ou les courants calorifiques (Introduction à la théorie électro-magnétique du calorique), 495; *d*. Établissement de l'existence de deux phases successives dans le phénomène de l'électrisationt dite par influence, 685; *e*) Les phénomènes dits cathodiques et radioactifs et les courants à excessive fréquence, 694. — Voir *Iodynamisme*; *Pression* (Influence de la).

Émeraude étoilée remarquable (Sur une); par W. Prinz (à l'examen), 626.

Entomologie. Contribution à l'étude des parasites des bouchons des vins en cave; par Ch. Pottier (Dépôt aux archives après rapport de MM. Plateau et Pelseneer), 355, 428. — Voir *Faune*; *Pavots décorollés et Insectes visiteurs*.

Équilibre des forces (Sur l'); par Pedro Sandrez (Dépôt aux archives après avis de M. De Tilly), 924.

Éthers composés. Voir *Alcools*.

Éthylène. Voir *Choro-nitrite*.

Explosion dans les gaz. Voir *Pression*.

F

Faune (La) des ténèbres; par Ern. Doudou (Dépôt aux archives après avis de M. Malaise), 171. — Voir *Prix de Sélys Longchamps*.

Fécondation Voir *Pavots décorollés*.

Fibrinolyse (De la) dans les solutions salines; par H. Rulot (*Mémoires* in-8°). Rapport de MM. Masius et Fredericq, 435, 437.

Flore analytique et descriptive des provinces de Namur et de

Luxembourg; par E. Pâque (Note par Fr. Crépin), 526. — Voir *Pavots décorollés*.

Fonctions (Sur les d'ordre supérieur de Kinkelin; par J. Beaupain (*Mémoires in-4° des savants étrangers*, t. LIX. Rapport de MM. Ch.-J. de la Vallée Poussin, Mansion et J. Deruyts, 306, 312.

Formule de Stirling (Sur une extension de la); par J. Beaupain, 942, avis de MM. J. Deruyts et Mansion, 924.

Forces. Voir *Équilibre*.

Front-view (Sur un) catadioptrique destiné principalement à l'observation des astres situés au zénith ; par Achille Brachet (Dépôt aux archives après rapport de M. De Heen), 428.

Funérailles. Discours prononcé aux funérailles de Fr. Deruyts; par C. Le Paige, 168.

G

Galvanisme (Mémoire sur le); par H. Hanosset. Dépôt aux archives après avis de M. De Heen, 168, 213.

Gastropodes (Glandes génitales). Voir *Cellule*.

Gaz. Voir *Électricité; Luminescence; Minkelers* (*J.-P.*); *Pression; Sang*.

Géométrie. Voir *Angles; Parallèles*.

Glandes (Travail des). Voir *Sécrétine*.

Gynécologie. Voir *Amnios*.

H

Hydrodynamique. Sur un paradoxe hydrodynamique; par G. Van der Mensbrugghe, 292.

I

Immunité. De l'immunité; par J.-B.-V. Masius, 1089. — Voir *Propeptone*.

Injections de propeptone (Action des). Voir *Propeptone*.

Iodynamisme (*L'*). Première et deuxième parties; par P. De Heen, 20, 107.

J

Jubilés :

Centenaire du géomètre Nicolas-Henri-Abel (MM. Mansion et Le Paige délégués), 303.

Cinquantième anniversaire de la Société nationale des sciences naturelles de Cherbourg (Remerciements pour félicitations), 104.

Cinquantenaire de M. Berthelot : (1851-1901. Ouvrage offert par le Comité du), 427.

Cinquantenaire du professorat de M. Jules Gosselet (Discours prononcé par M. C. Malaise), 923. — Voir *Manifestation*.

L

Laboratoire de Naples. voir *Biologie*.

Latitude. Sur les variations journalières de la latitude et du

méridien dans le système de l'axe instantané; par F. Folie, 221.

Leibnitz (Publication de ses œuvres). M. Poincaré, délégué de l'Institut, 102.

Léonides. Observations des Léonides à Boitsfort en 1902; par Ch. Fiévez, 1028; rapport de M. Terby, 937.

Léopold II, roi des Belges. Adresses de l'Académie : 1° au sujet de la mort de la Reine Marie-Henriette, 621; 2° au sujet de l'attentat criminel auquel S. M. a échappé le 15 novembre, 917.

Levure de bière. Expériences sur l'influence des solutions salines concentrées sur les propriétés de la Levure de bière; par L. Lepoutre, 155; rapport de MM. Errera et Laurent, 106, 107.

Liquide. Voir *Hydrodynamique*.

Liquides. Sur la pureté physique des liquides; par le Dr F.-N. Dwelshauvers-Dery, 347; avis de M. De Heen, 306. — Voir *Solutions*.

Liquides amniotique et allantoïdien. Voir *Amnios*.

Luminescence des gaz (Sur la); par A. de Hemptinne, 775; rapport de MM. De Heen et Spring, 648.

Luxembourg (Province de). Voir *Flore*.

Lymphe (Formation de la). Voir *Sécrétine*.

M

Manifestation Albert Gaudry (Remise d'une médaille). M. Van Beneden, délégué à la cérémonie, 105; remerciements de M. Gaudry exprimés par M. Van Beneden, 213.

Manifestation à la mémoire de feu M. de Lacaze-Duthiers (M. Racovitza, délégué de l'Académie), 303. — Voir *jubilés*.

Mathématiques. Voir *Arithmétique; Dynamique; Fonctions; Formule; Parallèles; Substitution métallique*.

Marie-Henriette, Reine des Belges (S. M.). Sa mort (Adresse au Roi), 621; paroles prononcées par M. Éd. Van Beneden, 624.

Mécanique céleste. Voir *Astronomie*.

Médecine. Voir *Amnios; Anémie aigüe; Apnée; Physiologie; Propeptone*.

Méridien. Voir *Latitude*.

Météorologie. Voir *Léonides; Phénomènes périodiques; Pluviométrie*.

Microbiologie Voir *Levure*.

Minéralogie. Voir *Clivage; Émeraude*.

Minkelers (*J.-P.*). Portrait en bas-relief placé par la Société italienne pour le gaz sur la façade de son édifice à Turin, à la mémoire de J. P. Minkelers qui a découvert le gaz d'éclairage; note par le chev. Edm. Marchal, 15.

Monochlorhydrines propylériques (Sur les); par L. Henry, 535.

N

Namur (Province de). Voir *Flore*.

Nécrologe. Berg (Carlos), 212; Cornu (Alfr.) 302; Cossa (Alph.), 634; Deruyts (Fr.), 166; Faye (Hervé-Aug.-Étienne), 522; Felici (Riccardo), 522; Marie-Henriette, Reine des Belges (S. M.), 621, 624; Negri (G.). 522; Reischek (Andreas), 302; Rubenson (R.), 634; Virchow (Rudolphe), 625; Wartmann (B.), 354.

Notices biographiques pour l'annuaire, M. Le Paige chargé d'écrire la notice de François Deruyts, 426.

Nutons (Les origines de la légende des); par Ern. Doudou (Dépôt aux archives après avis de M. Dupont), 924, 1033.

Nutrition. Sur la valeur nutritive des corps albuminoïdes et de leurs dérivés; par L. Plumier, 839; rapport de MM. Masius et Fredericq, 650, 653

O

Or. Voir *Chlorure*.

Ordre de Léopold. MM. Henry, promu commandeur; Malaise, promu officier (félicitations), 920.

Ouvrages présentés Janvier, 97; février, 164; mars, 203; avril, 298; mai, 350; juin, 421; juillet, 519; août, 617; octobre, 627; novembre, 912; décembre, 1102.

P

Papaver orientale L. Voir *Entomologie*.

Parallèles (Sur la théorie des) et le postulatum d'Euclide; par Edm. Bordage (Rapport de M. Mansion), 217. — Mémoire sur la théorie des parallèles; par Ch. Michaux (à l'examen), 922.

Pavots décorollés (Les) et les Insectes visiteurs. Expériences sur le *Papaver orientale* L; par Félix Plateau, 657.

Phénomènes critiques. Voir *Solutions*.

Phénomènes périodiques observés pendant l'hiver 1901-1902, à Grivegnée; par F. Folie, 154; en février 1902, 202.

Phosphore. Au sujet de l'action des chlorures de phosphore sur les acides; préparation du chlorure de trichloracétyle; par Maurice Delacre, 189.

Phyllades. Voir *Clivage*.

Physiologie. L'Institut Marey prendra siège à Paris (au Parc des Princes), 102. — Sur la concentration moléculaire des solutions d'albumine et de sels; par L. Fredericq, 437. — Voir: *Amnios; Anémie; Apnée; Circulation; Fibrinolyse; Nutrition; Poumon; Prix Théophile Gluge; Propeptone; Reproduction; Sang; Sécrétine*.

Physique. Voir *Accumulateur*;

Chaleur; Électricité; Hydrodynamique; Liquides; Prix Louis Melsens; Solutions; Transparence.

Physique du globe. Voir *Météorologie; Phénomènes périodiques; Pluviométrie; Prix Charles Lagrange.*

Pisciculture. Voir Prix de Selys Longchamps pour l'assainissement et le repeuplement des rivières.

Platine. Voir *Chlorure.*

Pluviométrie. Étude pluviométrique sur le bassin de la Meuse; par D. Vanhove (*Mémoires*). Rapports de MM. Lancaster et Renard, 428. 435.

Postulatum d'Euclide. Voir *Parallèles.*

Poumon. a. Nouvelles recherches sur la physiologie de la circulation pulmonaire; *b.* Recherches sur la sensibilité du poumon; par Léon Plumier (*Mémoires* in-8°). Rapports de MM. Masius et Fredericq sur ces deux communications, 359, 364, 365.

Pression. Influence de la pression sur la décharge électrique dans les gaz; par A. de Hemptinne, 603. — Influence de la pression sur la propagation de l'explosion dans les gaz; par le même, 761; rapports de MM. De Heen et Spring, 529, 647. — Voir *Propeptone.*

Prix dit de la Belgica. M. Pelseneer chargé de rédiger le Règlement, 102.

Prix François Deruyts (Géométrie supérieure). M. Jacques Deruyts fait donation de 10,000 francs pour la création de ce prix, 210 Inscription au Grand-Livre de la Dette publique, 356. — MM. Le Paige et Neuberg sont chargés d'examiner l'avant-projet de règlement soumis par le fondateur, 211. — Règlement, 356.

1902-1906 (première période). Règlement, 356.

Prix Théophile Geuge. Prix biennal de 1000 francs, fondé par M. et Mme Jaffé (remerciements), 103. — Inscription au Grand-Livre de la Dette publique, 211. MM. Fredericq et Masius chargés de rédiger le projet de règlement, 211. — Règlement, 304.

Prix Guinard (Amélioration de la position de la classe ouvrière). VIIe période. Formation d'une liste double de candidats pour le choix des cinq membres du jury, 523.

Prix Charles Lagrange (Physique du globe):

1901-1904 (Première période). Fondation et règlement, 184.

Prix Charles Lemaire:

1899-1901 (Ve période). Remerciements de M. P. Christophe, lauréat, 3.

1901-1903 (VIe période). Programmes, 178.

Prix Édouard Mailly :
1900-1903 (IIIe période). Fondation et Règlement, 179.
Prix Louis Melsens (Chimie et physique appliquées) :
1900-1904 (Première période). Fondation et Règlement), 181.
Prix de Selys Longchamps (Concours extraordinaire). Traduction en langue française du mémoire couronné en 1887 du Dr Weigelt sur l'assainissement et le repeuplement des rivières Rapport par M. Alfred Gilkinet, 925.
Prix de Selys Longchamps (Faune belge) :
1901-1906 (Première période). Fondation et Règlement), 187.
Prix quinquennal des sciences sociales :
1897-1901 (IVe période). M. Ad. Prins, proclamé lauréat, 1100.
Prix décennal des sciences zoologiques :
1892-1902 (Ire période). Formation de la liste des dix noms pour le choix du jury, 4. — M. Ch. Van Bambeke, lauréat. (Félicitations adressées par M. Van Beneden), 920.
Propeptones. Communications de M. P. Nolf. *a*) Action des injections intraveineuses de propeptone sur la pression dans l'artère et la veine pulmonaire (*Mémoires* in-8°, t. LXIII). Rapport de MM. Fredericq et Masius, 530, 534; *b*) Respiration périodique et courbes vaso-motrices chez le chien propeptoné, 975; *c*) Contribution à l'étude de l'immunité propeptonique, 979; *d*) Étude des propriétés biologiques des différentes propeptones dérivées d'une même substance albuminoïde, 859. — Rapports de MM Fredericq et Masius, sur ces communications, 653, 655, 934, 935, 936. — Voir *Circulation*.
Pureté physique. Voir *Liquides*.

R

Rayons X. Voir *Transparence*.
Reproduction. La reproduction des animaux et la contiuuité de la vie; discours, par M. Éd. Van Beneden, 1047.
Respiration. Voir *Anémie aiguë; Propectones*.
Rhizomorphe (Contribution à l'étude du) de l'Armillaria mellea *Vahl*.; par J. Goffart (*Mémoires in-4° des savants étrangers*). Rapports de MM. Gravis, Van Bambeke et Gilkinet, 313, 316.

S

Sang. Sur la tension des gaz du sang veineux; par A. Falloise, 582; rapport de MM. Masius, Fredericq, 527, 529. — Voir *Fibrinolyse*.
Sécrétine. Le travail des glandes

et la formation de la lymphe, contribution à l'étude de la sécrétine; par le Dr Falloise, 945; rapport de MM. Masius et Fredericq, 932, 934.

Sauriens. Voir *Cytologie*.

Schistes. Voir *Clivage*.

Sciences naturelles; Forces naturelles; etc.; par C.-H. Delaey (Dépôt aux archives après avis de M. De Heen). 524, 636.

Solutions. Théorie des phénomènes critiques et contribution à la théorie des solutions; par D.-J. Traube, 319; avis de M. De Heen, 306. — Voir *Liquides*.

Solutions d'albumine et de sels. Voir *Physiologie*.

Soude injectée. Voir *Apnée*.

Substitution métallique (Recherches sur la); par A.-J.-J. Vandevelde et C.-E. Wasteels, 795; rapports de MM. Spring et Henry), 648, 650.

Sulfate. Voir *Uranium*.

Sulfamides et *sulfanilides* (Sur quelques) de la série aliphatique: par M. Duguet, 79; rapport de MM. Spring et Henry), 14, 15.

T

Transparence des millieux aux rayons X; par W. Spring, 938.

Trichloracétyle (Chlorure de). Voir *Phosphore*.

Triméthylène-carbinol (Sur le) $\begin{matrix} H_2C \\ | \\ H_2C \end{matrix} > CH - CH_2(OH)$ et ses dérivés; par Paul Dalle, 36; rapport de MM. Henry et Spring, 6, 14.

U

Uranium. Nouvelle contribution à l'étude du sulfate uranique et du sulfate uraneux; par W. Oechsner de Coninck, 94. — Étude du sulfate uranique et du sulfate uraneux, 161; avis de MM. Spring et Henry, 5, 106.

Uranyle. Contribution à l'étude du bromure d'uranyle; par W. Oechsner de Coninck, 1025; rapport de M. Spring), 937.

V

Vie (Continuité de la). Voir *Reproduction*.

Volatilité. Observations au sujet de la volatilité dans les composés carbonés dans ses rapports avec les poids et les formules moléculaires; par L. Henry, 537.